

---

# **Die Freisetzung von Quecksilber durch Putzabrasion von Amalgamfüllungen in vitro**

**Dissertation**  
**zur Erlangung des akademischen Grades**  
**doctor medicinae dentariae (Dr.med.dent.)**

**vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena**

**von** Zahnärztin Jana Edelmann  
**geboren am** 22.02.1974 **in** Sonneberg

---

**Gutachter:**

1. Prof. Dr. E. Glockmann
2. Prof. Dr. R. Schiele
3. Prof. Dr. K.-R. Jahn

**Tag der öffentlichen Verteidigung:** 04.06.2002

---

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>3</b>
2.1 Amalgam	3
2.1.1 Definition des Dentalamalgams	3
2.1.2 Entstehung des Amalgams	3
2.1.3 Normbeschreibung und Anforderungen an Zahnamalgame	3
2.1.4 Indikation des Amalgams	4
2.1.5 Legierungen des Amalgams	5
2.1.6 Einteilung der Amalgame	6
2.1.7 Vorteile und Nachteile des Amalgams	8
2.1.8 Anwendungseinschränkungen des Amalgams	9
2.1.9 Anwendungsfrequenz des Amalgams	10
2.2 Quecksilber	11
2.2.1 Eigenschaften von Quecksilber	11
2.2.2 Normbeschreibung des Quecksilbers	11
2.2.3 Quecksilberproduktion und Quecksilberquellen	12
2.2.4 Quecksilberwerte	12
2.3 Amalgamallergie	15
2.4 Urteil zum Amalgam-Ersatz	16
2.5 Amalgam in der Gebrauchsphase und deren Quecksilberabgabe	16
<b>3 Ziele und Aufgabenstellung</b>	<b>18</b>
<b>4 Material und Methode</b>	<b>19</b>
4.1 Putzsystem	19
4.1.1 Abrasionsmaschine	19
4.1.2 Zahnbürsten	22
4.2 Prüfkörper	24
4.2.1 Herstellung standardisierter Prüfkörper	24

---

4.2.2	Oberflächenbearbeitung	25
4.2.3	Material der Prüfkörper und der Stabilisierungselemente	27
4.3	Putzmedium	27
4.4	Zahnpasten	28
4.4.1	Beschreibung	28
4.4.2	Auswahl und Zusammensetzung der Zahnpasten	28
4.4.3	Putzkörper, Abrasivität und RDA-Wert	30
4.5	Amalgam und Amalgamator	31
4.6	Messung des Quecksilbers	33
4.6.1	Methodenaufführung zur Quecksilberbestimmung in einer Flüssigkeit	33
4.6.2	Beschreibung und Fehlerangabe	34
4.7	Profilometrie der Amalgamoberflächen	35
4.7.1	Beschreibung der Profilzeichnung	35
4.7.2	Vorgehensweise	36
4.8	Rasterelektronenmikroskopie	37
4.9	Versuchsablauf	37
4.10	Statistische Auswertung der Meßergebnisse	39
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>40</b>
5.1	Vorversuche	40
5.1.1	Blindwerte der Reagenzien und der verwendeten Materialien	40
5.1.2	Quecksilbermessung innerhalb des Reinigungsprozesses	41
5.2	Hauptversuche	43
5.2.1	Putzstudien mit dem Einsatz von Amalgamprüfkörpern unter Verwendung von Zahnpaste und destilliertem Wasser als Putzmedium	43
5.2.1.1	Parameterveränderung der Putzmaschine	43
5.2.1.1.1	Variable Anzahl der Bürstenstriche	43
5.2.1.1.2	Auflage der Zahnbürstenköpfe auf die Prüfkörper	46
5.2.1.1.3	Variable der Putzfrequenz	48
5.2.1.2	Parameterveränderung der angewandten Materialien	51
5.2.1.2.1	Volumenverhältnis zwischen Zahnpaste und destilliertem Wasser	51
5.2.1.2.2	Oberflächenbeschaffenheit der Amalgamfüllung	53
5.2.1.2.3	Legierungsarten des Amalgams	54
5.2.1.2.4	Härtegrade der Borsten zweier Zahnbürstenköpfe	57
5.2.1.3	Parameterveränderung der Lagerungsbedingungen der Amalgamprüfkörper	58

---

5.2.1.3.1	Wiederverwendung der identischen Prüfkörper an 4 Tagen	58
5.2.1.3.2	Lagerungsdauer der Prüfkörper	60
5.2.2	Putzstudien unter Verwendung von destilliertem Wasser als Putzmedium	62
5.2.2.1	Auflage auf die Prüfkörper in destilliertem Wasser	62
5.2.3	Einfluß der Zahnpflegeprodukte auf die Quecksilberfreisetzung	63
5.3	Oberflächenrauigkeit der Amalgamprüfkörper	67
5.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	71
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>74</b>
6.1	Messungen von Blindwerten der Reagenzien und der verwendeten Materialien zur Bestimmung der Quecksilbermenge in wässrigen Lösungen	74
6.2	Reinigung der mit Quecksilber belasteten Materialien	75
6.3	Putzmaschine und die Veränderung der Parameter	77
6.4	Einfluß der verwendeten Materialien auf die Quecksilberfreisetzung	79
6.5	Einfluß der Lagerungsdauer auf die Menge des freigesetzten Quecksilbers in das Abrasionsgemisch und Darstellung der Quecksilberfreisetzung nach 24 h, 4 Tagen und 10 Tagen	84
6.6	Die Quecksilberfreisetzung unter Einwirkung verschiedener Zahnpasten unterschiedlicher Abrasivität und RDA-Werte	87
6.7	Toxikologische Bewertung der Quecksilberfreisetzung und Empfehlung zur quecksilberreduzierenden Mundpflege	90
6.8	Weitere Möglichkeiten der Putzmaschine zur Untersuchung der Quecksilberfreisetzung	93
<b>7</b>	<b>Schlußfolgerung</b>	<b>96</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>120</b>

## 1. Einleitung

Der Ulmer Arzt JOHANNES STOCKER verfaßte eines der ersten Rezepte zur Anfertigung einer Amalgamfüllung, welches BAUME 1958 in einem 1601 gedruckten Arzneibuch des Stadtarztes zu Lüneburg, TOBIAS DORNKREILIUS, entdeckt hatte (118). RIETHE (120) datierte die Ersterstellung einer Amalgamfüllung auf das Jahr 1528.

Im 18. Jahrhundert gingen maßgeblich von Franzosen und Engländern Impulse zur Amalgamentwicklung aus. LOUIS REGNART schlug 1818 in seinen „Memoire sur un nouveau moyen d' obturation des dents“ („Bericht über ein neues Mittel zum Plombieren der Zähne“) vor, die Legierung von DARCET durch das Beimengen von Quecksilber leichter schmelzbar zu machen. 1826 fügte TAVEAU dieser Legierung Silber hinzu, was eine Verwendung in kaltem Zustand ermöglichte (145). Da TAVEAU als erster dieses Amalgam zum Füllen von Zähnen gebrauchte, wird er als Schöpfer des knetbaren Amalgams genannt.

Die ersten Amalgame galten als unvollkommen und pharmakologisch bedenklich (78). In Europa und in Amerika entstanden Meinungsverschiedenheiten, welche sich durch die Ungleichheit der verschiedenen Amalgame erklären lassen. Zwischen 1819 und 1850 fand insbesondere in den USA ein richtiger „Krieg um das Amalgam“ statt (145).

Erst um die Jahrhundertwende kam es zur Intensivierung der Amalgamanwendung in Deutschland. Amalgam setzte sich in der Folge als Füllungsmaterial endgültig durch. Maßgeblichen Anteil daran hatten der Amerikaner G.V. BLACK und der Deutsche A. WITZEL, welche die wissenschaftlichen Grundlagen für die Zubereitung und Verarbeitung dieses zuvor umstrittenen Füllungsmaterials erarbeiteten (78).

Das Material Amalgam hat sich bei genauer Einhaltung der Indikationsstellung und vorschriftsmäßiger Verarbeitung klinisch jahrzehntelang bewährt und wird bisher wegen seiner wirtschaftlichen und werkstoffkundlichen Vorzüge von keinem alternativen Füllungsmaterial übertroffen. Bei Betrachtung des Kostenaufwandes und Abschätzung des Nutzens und Risikos wird ungebrochen der Amalgamfüllung die Vormachtstellung gegeben. RATEITSCHAK (117) bezeichnet es als bestuntersuchtesten Werkstoff in der Zahnheilkunde.

Breite öffentliche Diskussionen über die angeblich schädliche Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen, die mit Studien und Gegenstudien geführt werden, verunsichern Patienten, zahnärztliches Personal, Forscher und letztendlich die Herstellerfirmen. Die Problematik des Amalgams wird zunehmend politisiert und zu oft in den Medien irreführend dargestellt.

Die Verwendung des primär plastischen metallischen Füllungswerkstoffes wird von der Zahnärzteschaft mehrheitlich als gesundheitlich unbedenklich angesehen. Doch lehnen Amalgamkritiker das Füllungsmaterial grundsätzlich ab und fordern ein umfassendes Anwendungsverbot für Amalgam, ein Entfernen aller Amalgamfüllungen und beziehen in ihre Vorstellungen Eliminierungstherapien für Quecksilber ein.

Auch das Bundesgesundheitsamt, sein Nachfolger das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte und Bundessozialgerichte sind an der Amalgamkontroverse beteiligt. Der Anwendungsbereich des Materials wurde eingeschränkt, obwohl ein gesundheitsschädigender Zusammenhang zwischen unspezifischen Krankheitssymptomen und Amalgam nicht nachgewiesen ist. Auf der Basis klinisch relevanter Befunde, standardisierter Testmethoden und sorgfältiger klinisch-anamnestischer Voruntersuchungen muß die Amalgamallergie gesondert betrachtet werden, deren Sensibilisierungsrate der Bevölkerung auf unter 1 % geschätzt wird (33).

In der internationalen Fachliteratur ist eine Fülle von Informationen über das Thema Amalgam zu finden. Auffallend sind die vielen gegensätzlichen Meinungen, eine unüberschaubare Vielfalt an Daten, die allzu oft von Unsachlichkeit, Widersprüchlichkeit und Subjektivität geprägt sind. Die Bezeichnungen wie „Amalgamkrieg“, „Amalgam – eine Glaubensfrage“, „Mülldeponie im Mund“, „Gift im Mund“, „Mundbatterie“, „Die Amalgamlüge“ oder „Amalgam – die Zeitbombe“ spiegeln, von den Massenmedien unterstützt, eine fehlerhafte Darstellung der gesamten Problematik des Amalgams wider.

Entgegen dieser Sensations- und Panikmeldungen kommen die meisten Autoren einheitlich zu der Schlußfolgerung, daß neuere Gamma-2-freie Amalgame als nicht gesundheitsschädlich und als weitgehend toxikologisch unbedenklich eingestuft werden können. Bisher gibt es keinen echten Amalgamersatz bei gleichem Preis-Leistungs-Verhältnis für okklusionstragende Füllungen in den bleibenden Seitenzähnen des Gebisses. Die Amalgamentsorgung in geordneten Deponien stellt keine Gefahr für die Umwelt dar (101). Eine gewisse Beruhigung hat die Zurückführung der Diskussionen um das Amalgam auf eine sachliche Ebene das Konsenspapier vom 1.07.1997 bewirkt (73).

Es ist allgemein bekannt, daß Quecksilber aus Amalgamfüllungen in Abhängigkeit vom Alter der Füllung, von der Oberflächenbeschaffenheit, vom umgebenden Milieu und in der Gebrauchsphase z.B. durch Abrasion oder thermische Einflüsse (heiße Getränke und Speisen), freigesetzt wird. Das Quecksilber gelangt in den menschlichen Organismus und besitzt damit toxikologische Bedeutung. Die Höhe der Belastung ist mit sensiblen Nachweisverfahren meßbar.

Seit Jahrzehnten befassen sich Studien mit der Frage der Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen. Patienten suchen nach stichhaltigen Aussagen, die Forderungen nach Verzicht auf Amalgam entkräften und die Angst vor Nebenwirkungen des Quecksilbers eindämmen.

Eine ergänzende Untersuchung stellt diese Arbeit dar, in der die Quecksilberfreisetzung infolge von Abrasionen durch Zahnbürste und Zahnpaste mittels einer Putzmaschine im Laborversuch simuliert wird.

## **2. Literaturübersicht**

### **2.1 Amalgam**

#### **2.1.1 Definition des Dentalamalgams**

Ein zahnärztliches Amalgam wird als „eine Legierung in feinen Partikeln, hauptsächlich aus Silber, Zinn und Kupfer bestehend, die, wenn sie mit Quecksilber gemischt wird, ein Dentalamalgam ergibt“ beschrieben (27).

#### **2.1.2 Entstehung des Amalgams**

Wird eine spezielle Feilung, auch Alloy oder Legierungspulver genannt, mit elementarem Quecksilber vermischt, so entsteht eine plastische Masse, die nach kurzer Zeit erhärtet und das Quecksilber dabei als intermetallische Phase einbindet (43).

#### **2.1.3 Normbeschreibung und Anforderungen an Zahnamalgame**

Die Standardisierung der Amalgame dient grundsätzlich der Qualitätsverbesserung der Legierungen und stellt eine Grundlage zur objektiven Bewertung des Werkstoffes dar. Der Hersteller hat die Voraussetzungen für die Produktion eines hochwertigen Restaurationsmaterials zu schaffen (70,71).

1919 wurde für Silber-Zinn-Feilungen erstmals eine Norm in den USA eingeführt. Die „American Dental Association“ (ADA) erkannte 1934 die Spezifikation für Zahnamalgame an, die im Jahr 1931 erstellt worden war (70). Seitdem wurde sie 1960 und 1977 nochmals überarbeitet (71). Der Bundesverband der Deutschen Zahnärzte (BDZ) übernahm 1965 die in ihrem Inhalt leicht modifizierte Spezifikation, die 1960 auch als „ADA-Spezifikation Nr. 1“ bekannt wurde (57,70).

Spezifikationen über die zahnärztlichen Werkstoffe Amalgam und Quecksilber entstammen sinngleich der „International Standards Organisation“ (ISO) und wurden 1970 als Grundlage für die erste FDI-Norm (Federation Dentaire Internationale) übernommen. Die Europäischen Normen für das „Zahnärztliche Quecksilber“ und „Legierungen für Dentalamalgam“ beruhen auf den ISO-Normen und wurden 1991 als letzte deutsche Fassungen erstellt (27,70).

Die internationale Norm für das Dentalamalgam bezieht sich hauptsächlich auf die Legierungsbestandteile Silber, Zinn und Kupfer. In einer Informationsschrift des BGA/1/ (Bundesgesundheitsamt) findet man das Spektrum der Zusammensetzung geprüfter Gamma-2-freier Amalgame (43). Die chemische Zusammensetzung stimmt mit den Anforderungen der Europäischen Norm überein (Tabelle 1).



Tabelle 1: Rahmenezusammensetzung nach BGA/1/ für Gamma-2-freie Amalgamlegierungen EN 21559 : 1991; ISO 1559 : 1986 (27,43).

<b>Metall</b>	<b>Gewichtsanteil in Prozent</b>
Silber	40 % minimal
Zinn	32 % maximal
Kupfer	30 % maximal
Zink	2 % maximal
Quecksilber	3 % maximal

Die herkömmlichen kupferarmen Legierungen sowie die Gamma-2-freien Amalgamlegierungen enthalten die gleichen Metalle, jedoch bestehen Unterschiede in der Verteilung der Metallmengen ((22), Tabelle 2).

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Gamma-2-haltigen Amalgamlegierungen (22).

<b>Metall</b>	<b>Gewichtsanteil in Prozent</b>
Silber	65 % minimal
Zinn	29 % maximal
Kupfer	6 % maximal
Zink	2 % maximal
Quecksilber	3 % maximal

Die Grenzen für die Legierungszusammensetzung sind in der amerikanischen Bundesspezifikation Nr. 356 niedergelegt und entsprechen der ADA-Spezifikation Nr.1 (59,71).

Weiterhin sollte in den Legierungen für das Dentalamalgam eine Gesamtverunreinigung durch andere Nichtedelmetalle den Wert von 0,1 % nicht überschreiten. Zinn- und Kupferanteile können durch andere Metalle ersetzt werden, wenn keine Gefahr mit der Abweichung der chemischen Zusammensetzung für den Patienten einhergeht. Die Darreichung der Amalgamlegierungen kann als Pulver für Dosier- und Mischgeräte, Tablette für spezielle Dispenser und Vibratoren oder vordosiert in Kapseln für Vibratoren mit abgewogenen Anteilen an Legierung und Quecksilber erfolgen (27).

#### 2.1.4 Indikation des Amalgams

Indiziert ist das Material für Kavitäten der Black-Klassen I und II im kaubelasteten Seitenzahnbereich, soweit keine ästhetische Beeinträchtigung vorliegt. Im Jahre 1993 bestehen etwa 50 bis 60 % der im Seitenzahnbereich gelegten Füllungen aus Amalgam (57). Bevorzugt für eine Applikation sind große Kavitäten, die nicht von allen Seiten schmelzbegrenzt sind.

Es ist kein Indikationsfehler, kleine und mittelgroße Zahnschäden mit Amalgam zu ersetzen. Aufgrund der werkstoffkundlichen Verbesserungen wurde es auch möglich, in den Indikationsbereich der Edelmetall-Legierungen vorzustoßen. Die Grenzen der Amalgamanwendung sind den Zahnärzten bekannt. Der behandelnde Zahnarzt bestimmt den Einsatz der zugelassenen Arzneimittel (Amalgamlegierungen) bzw. mit CE-Kennzeichnung versehenen Medizinprodukte, die im Zulassungsverfahren für Arzneimittel mit Definition von Indikation, Kontraindikation und Nebenwirkungen sowie Erfassung, Auswertung und Bewertung von Risiken gekennzeichnet sind (73). Von den durch HICKEL und KLAIBER (61) noch 1992 angegebenen Indikationen für Amalgam:

- okklusionstragende Füllungen einschließlich Höckeraufbau
- Milchmolarenfüllungen
- Zahnhalsfüllungen einschließlich Wurzelkaries
- Stumpfaufbauten vor Überkronung
- retrograde Wurzelfüllung

ist nach heutigem Stand der wissenschaftlich begründeten Füllungstherapie nur noch der erste Bereich aktuell.

### **2.1.5 Legierungen des Amalgams**

Amalgame sind flüssige, knetbare oder feste Legierungen des Quecksilbers mit anderen Metallen (78). Die Zahl der beteiligten Metalle an der Legierung bestimmt die Bezeichnung des Amalgams. Ein binäres Amalgam besteht aus Quecksilber und einem Metall. Das binäre Kupferamalgam kann vom zusammengesetzten Amalgamen (z.B. ternäre, quarternäre und penternäre Verbindungen) unterschieden werden. Diese Edelamalgame bestehen aus einer Silber-Zinn Legierung mit geringen Zusätzen anderer Metalle, wie Kupfer, Zink sowie Quecksilber (82). Daneben findet man Spuren an Kadmium, Platin, Palladium und Indium (88).

Seit 1992 finden in der zahnärztlichen Praxis ausschließlich knetbare, penternäre Gamma-2-freie Amalgame Verwendung. Kupferamalgam befindet sich seit Jahrzehnten nicht mehr auf dem Markt. Unter den Gamma-2-haltigen Amalgamen versteht man Legierungen, die in der ADA-Spezifikation Nr. 1 von 1960 festgeschrieben wurden. Diese konventionellen Amalgame besitzen einen Kupfergehalt von weniger als 6 % und einen Silbergehalt von mindestens 65 %.

Die Quecksilberzugabe zur Gamma-Phase bewirkt die Entstehung der Gamma-1- und Gamma-2-Phase. Beide Reaktionsprodukte werden nicht vollständig umgesetzt und Feilungspartikel bleiben in der Matrix eingeschlossen. Die Quecksilber-Zinn-Phase (Gamma-2-Phase) ist verantwortlich für die unbefriedigenden Eigenschaften, wie Korrosionsanfälligkeit, keine Politurbeständigkeit, merkuroskopische Expansion, hohe Flow- und Creep-Werte (57,59).

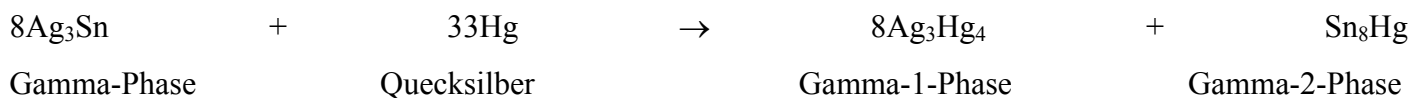
Eine Wende in der Amalgamentwicklung trat 1963 durch Forschungen von INNES und YOUDELIS ein, als mit der Entwicklung der korrosionsresistenteren Non-Gamma-2 Amalgame sich die Eigenschaften des Materials deutlich verbesserten. Die Erhöhung des Kupferanteils auf bis zu 25 % und zum Teil darüber hinaus ist Ursache für die Unterdrückung der Gamma-2-Phase infolge der Bildung der Eta-Phase (39,57,162).

### 2.1.6 Einteilung der Amalgame

Die Dentalamalgame lassen sich auf unterschiedlicher Art und Weise klassifizieren: nach ihrer Morphologie, der Materialzusammensetzung, dem Feilungstyp, den physikalischen Eigenschaften, der Art der Abbindereaktion und ihrem Herstellungsalter. MEYER et al. (102) teilten 1989 die Amalgame nach ihrer Zusammensetzung in konventionelle Gamma-2-haltige und Gamma-2-freie Amalgame ein. Weiterhin differenzierten sie die Gamma-2-freien Amalgame in drei Untergruppen, die sich nach dem Gehalt an Silber und Kupfer richten. STOIAN und MEYER (140) beziehen sich in ihrer Klassifizierung auf Amalgamtyp, Partikelart, Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Standardamalgame und die Non-Gamma-2 Amalgame zeigen während des Abbindens unterschiedliche Reaktionsmechanismen (22,57,59,70):

#### 1. Abbindereaktion von Gamma-2 Amalgamen



Während des Abbindens der Silber-Zinn Amalgame entsteht  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$  und gesättigte Zinn-Quecksilber-Mischkristalle  $\text{Sn}_8\text{Hg}$ , wobei das Zinn im Amalgam für ein schnelles Abbinden verantwortlich ist. Das Quecksilber, das wie ein Schmiermittel zwischen den Silber-Zinn-Teilchen liegt, wird im Erhärtungsprozeß des Amalgams aufgebraucht. Infolge der Diffusion von Quecksilber in die Silber-Zinn-Feilungskörner und anschließenden chemischen Bindung wird das Amalgam im Erhärtungsprozeß zu einer festen Masse; die Knetbarkeit nimmt zunehmend ab (85). Unverbrauchte Gamma-Phase wird als Überschuß von den beiden anderen Phasen umgeben.

Das Endprodukt besitzt wegen des Gehaltes der Gamma-2-Phase an unedlem Zinn ein hohes Korrosionspotential. Freigesetzte Quecksilberanteile diffundieren in das Amalgam hinein und führen aufgrund der Reaktion mit Resten der Gamma-Phase und Entstehung interner Poren zu einer lokalen Expansion des Materials. JØRGENSEN (71) schließt eine Intoxikation des Körpers durch die Quecksilberionen aus.

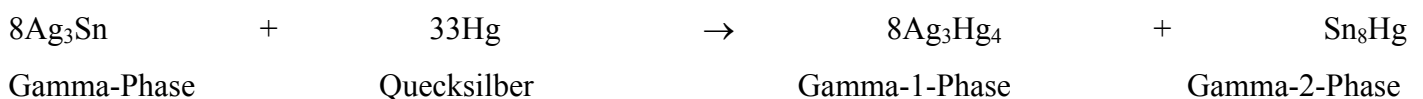
Die Methode der Herstellung erlaubt eine Einteilung der Silberamalgame in vier morphologische Grundtypen, die 1990 von WIRZ et al. (161) zusammengefaßt wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Die metallurgischen Zusammensetzungen der vier morphologischen Grundtypen von Amalgamen.

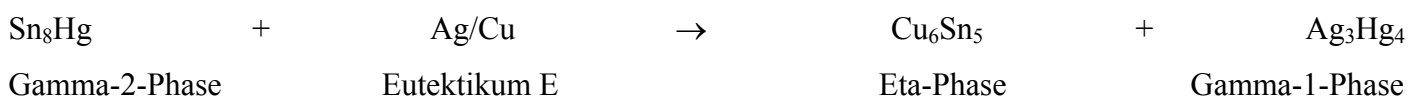
<b>Typ 1</b>	<b>Splitteramalgame (lathe-cut)</b> a) konventionell z.B. „Dentargam“ b) Gamma-2-frei	Legierungszusammensetzung: AgSn, mit geringem Cu-Anteil Legierung mit erhöhtem Cu-Anteil, meist ternäre oder quaternäre Legierung
<b>Typ 2</b>	<b>Kugelamalgame (spherical)</b> a) konventionell b) Gamma-2-frei	Legierungszusammensetzung: AgSn, mit geringem Cu-Anteil Legierung mit erhöhtem Cu-Anteil, wobei alle Kugeln eine einheitliche Zusammensetzung aufweisen, meist ternäre oder quaternäre Legierung
<b>Typ 3</b>	<b>Gemischte Amalgame (blend)</b> a) konventionell b) Gamma-2-frei z.B. „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ c) Gamma-2-frei	Splitterlegierung konventioneller Zusammensetzung AgSn: Typ 1a mit geringem Anteil Kugeln AgCu Splitterlegierung (AgSn: Typ 1a), gemischt mit hohem Anteil Kugeln AgCu Splitter und Kugeln, beide Legierungen mit erhöhtem Cu-Anteil, ternäre oder quaternäre Legierung
<b>Typ 4</b>	<b>Kugelartige Amalgame (spherical)</b> a) Gamma-2-frei	Sphäroidale Teilchen aus einer kugelartigen Legierung und/oder splitterartigen Legierung einheitlicher Zusammensetzung, meist ternäre oder quaternäre Legierung

## 2. Abbindereaktionen der Non-Gamma-2 Amalgame (22,57,59,70):

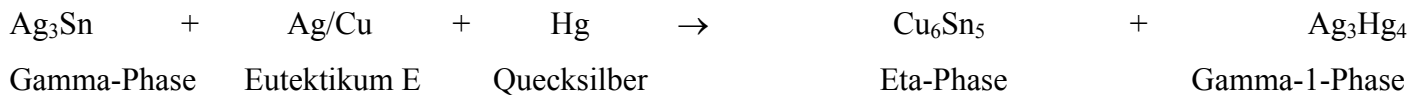
### a) Abbindereaktion Nr. I



### b) Abbindereaktion Nr. II



## c) Summenformel der Reaktionen I und II



Das Zinn aus der Gamma-Phase bildet hier mit Quecksilber keine Gamma-2-Phase, sondern reagiert weiter mit dem Kupfer aus den Silber-Kupfer-Partikeln (Eutektikum E). Durch das Hinzufügen feinverdüster Kugeln des Ag/Cu-Eutektikums zur  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Feilung wird die Bildung der Gamma-2-Phase unterdrückt oder diese nach Entstehung innerhalb einer Woche wieder umgesetzt. Die neu entstandene stabilere Eta-Phase ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , Bronze  $\eta$ ) umgibt als zinnreichste Phase im Legierungssystem die Ag/Cu-Kugeln. Diese Umhüllung wird als Asgar-Mahler-Reaktionszone bezeichnet. Zusätzlich bestehen in der Legierung Reste der Feilungspartikel und Silber-Quecksilber-Phasen (22). Die Gefahr einer Korrosion mit Quecksilberfreisetzung besteht nicht, da der Ersatz der Gamma-2-Phase, die Eta-Phase, kein Quecksilber enthält.

### 2.1.7 Vorteile und Nachteile des Amalgams

Amalgam lässt sich schnell applizieren und leicht mit dem entsprechenden Instrumentarium verarbeiten. Es ist sehr preiswert und hat eine Haltbarkeit von ca. 10 Jahren. Die Oberflächenabnutzung des Amalgams ist mit der des Zahnschmelzes vergleichbar.

Die werkstoffkundlichen Eigenschaften, große Härte, geringe Abrasivität, Dimensionsstabilität und Mundbeständigkeit werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt durch alternative Füllungsmaterialien nicht übertroffen (102,157). Füllungsfrakturen sind bei korrekter Einhaltung der Präparationsregeln selten.

Infolge der Korrosion werden unlösliche Zinnoxide auf der Amalgamoberfläche gebildet, die einerseits die Randzonen der Füllung abdichten, doch andererseits eine Verwerfung der Ränder zu Folge haben. In Abhängigkeit von der Zeit und den Korrosionsvorgängen wird die Qualität der Füllung aus Amalgamen mit einer Gamma-2-Phase zunehmend schlechter, die Füllung beginnt zu expandieren, die Randzonen wölben sich und können aufgrund der merkuroskopischen Expansion frakturieren. Bei den kupferreichen Non-Gamma-2 Legierungen wird diese Ausdehnung nicht beobachtet. BARBAKOW et al. (4) kategorisieren die Grenzfläche Zahn/Füllungsmaterial als „bündig“, „überschüssig“ oder „unterschüssig“. Sie geben an, daß idealerweise Amalgamfüllungen eine 100 %ige Bündigkeit aufweisen sollen. Doch die Realität zeigt in nur 33 % die geforderte Qualität an frisch gelegten Amalgamfüllungen.

Aus zahnmedizinischer Sicht ist das Amalgam mechanisch begrenzt belastbar, in bezug auf die Kantenfestigkeit anderen Materialien (z.B. Goldlegierungen) unterlegen und hinsichtlich der Ästhetik durch die silbrig-metallische Farbe schlecht akzeptiert (137).

Amalgam besitzt infolge des Quecksilbergehaltes toxikologische Bedeutung. Quecksilberdämpfe und anorganisches Quecksilber werden aus den Füllungen stetig in geringen Dosen freigesetzt, so daß für den Organismus nachteilige Reaktionen diskutiert werden.

### 2.1.8 Anwendungseinschränkungen des Amalgams

Seit dem 1. Juli 1997 gelten für Amalgam und seine Alternativen die in einem Konsenspapier des Bundesministeriums für Gesundheit, Bundesinstitutes für Arzneimittel und Medizinprodukte, der Bundeszahnärztekammer, Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung, Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Deutschen Gesellschaft für Zahnerhaltung und des Bundesverbandes der naturheilkundlich tätigen Zahnärzte Deutschlands zusammengefaßten Positionen (73). Danach bestehen für das Restaurationsmaterial Amalgam in der Zahnheilkunde nachfolgende Anwendungseinschränkungen, die vom Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte am 1. April 1995 angeordnet wurden (31):

1. „Die besonderen Vorsichtsvorkehrungen für Schwangere und Stillende sowie hinsichtlich Allergien betreffen nicht nur Amalgam, sondern auch andere Restaurationsmaterialien.“ Bei einer nachgewiesenen Allergie gegen Bestandteile des Amalgams darf das Material nicht appliziert werden.
2. Aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes dürfen in der Zeit der Schwangerschaft und Stillens keine Amalgamfüllungen gelegt oder entfernt werden. Eine Füllungstherapie, die keine Notfallbehandlung (Schmerzbehandlung, Füllungsverlust) darstellt, ist abzulehnen. Es soll auf alternative Restaurationsmaterialien zurückgegriffen werden. Während der Amalgamverarbeitung und der Abbindereaktion frisch gelegter Füllungen ist die Quecksilberbelastung vorübergehend erhöht. Das freigesetzte Quecksilber kann sich in der Leber und in den Nieren des Föten und Neugeborenen anreichern. In einem Anteil von etwa 0,1 % können Quecksilberionen über die Plazenta auf den Embryo übertreten. Eine Organschädigung bzw. embryotoxische und teratogene Wirkungen bei Quecksilberaufnahmen zwischen 13 und 27 µg pro Tag wurden jedoch bisher nicht nachgewiesen (142). Als Alternative zu Amalgam können Glasionomere und Kompomere verwendet werden.
3. Kavitäten sollen nicht mit Amalgam versorgt werden, wenn ein direkter Kontakt zu anderen metallischen Restaurationen besteht, da die Gefahr einer Korrosion der Füllung existiert.
4. „Eine Vorgabe einer generellen Reihung von Restaurationsmaterialien (klinische Indikation, Verarbeitungstechnik, werkstoffliche Eigenschaften, Ästhetik, Kosten, toxikologische Eigenschaften) durch das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte wird aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse als nicht gerechtfertigt angesehen. Entscheidungen sollten im Einzelfall unter Berücksichtigung der individuellen Situation des Patienten gefällt werden. Empfehlungen von bestimmten Alternativen zu Amalgam sollen erst dann erfolgen, wenn über die Sicherheit der Alternativen für die jeweilige Indikation ausreichende Erkenntnisse vorliegen.“ Die Anzahl der Amalgamfüllungen soll so gering wie möglich gehalten werden.

Der Zahnarzt ist verpflichtet, Alternativen anzubieten, wobei sich häufig ein Widerspruch zwischen den medizinischen Lösungen und den finanziellen Möglichkeiten des Patienten breit macht. Die Entscheidung für die richtige Auswahl des Materials erfolgt auf der Grundlage einer Nutzen-Risiko-Analyse.

5. Nicht erneuerungsbedürftige Amalgamfüllungen dürfen keinesfalls entfernt werden, um eine vorübergehende Quecksilbererhöhung zu vermeiden. Die Quecksilberbelastung kann durch Vorsichtsmaßnahmen, wie Verwendung eines Kofferdams, Wasserspraykühlung, geringem Anpreßdruck und Absaugung reduziert werden.
6. „Der Hinweis auf Einschränkungen bei schwerer Nierenfunktionsstörung zielt primär auf das Quecksilber im Amalgam.“ Die 1992 diesbezüglich veröffentlichten Vorschriften bleiben unverändert bestehen, d.h. es erfolgt keine Amalgamanwendung bei Patienten mit eingeschränkter Nierenfunktion, da die Niere als besonderes Zielorgan für eine Quecksilberanreicherung darstellt.
7. „Die Entscheidung der Anwendung der geeigneten Restaurationsmaterialien bei Kindern soll von den Zahnärzten unter der Berücksichtigung der besonderen Situation der Kinder erfolgen.“ Aufgrund der Belastung des kindlichen Organismus mit Quecksilber während der Amalgamanwendung sollte indikationsbezogen eine Amalgamtherapie genau geprüft und mögliche andere primär plastische Restaurationsmaterialien in Betracht gezogen werden.
8. „Die Verantwortlichkeiten des Bundesinstitutes für Arzneimittel und Medizinprodukte und der Zahnärzteschaft sind klar voneinander zu trennen und solche herauszustellen. Die Verantwortlichkeit für den Einsatz des jeweiligen Restaurationsmaterials liegt beim Zahnarzt.“

### **2.1.9 Anwendungsfrequenz des Amalgams**

Für den Kassenpatienten ist Amalgam zur Zeit noch häufig die Regelversorgung, obwohl der Umfang der Amalgamverwendung stark rückläufig ist. Dies liegt einerseits an den öffentlichen Diskussionen um potentielle Gesundheitsgefährdungen, worauf die Bevölkerung aufgrund eines verstärkten Gesundheits- und Umweltbewußtseins besonders sensibel reagiert (70).

Andererseits sind die Rückläufigkeit in der allgemein verbesserten Zahnprophylaxe und der folgende Rückgang der Karieshäufigkeit bei den Patienten in der längeren Lebensdauer von Amalgamfüllungen aus besseren Materialien und in der Weiterentwicklung anderer Füllungsmaterialien begründet. In den Jahren 1994 und 1995 wurden bereits zu gleichen Teilen Amalgamfüllungen und alternative Füllungen gelegt. Schätzungsweise werden in der Bundesrepublik Deutschland jährlich 40 bis 60 Millionen Amalgamfüllungen von etwa 80 % der zugelassenen Zahnärzte gelegt (142,150,159).

In den neuen Bundesländern wurde 1996 pro Zahnarzt eine Leistung von 500 bis 1500 Füllungen erbracht, das entspricht einer um 2/3 höheren Amalgamverarbeitung als in den alten Bundesländern. Vergleichsweise werden jährlich maximal 1300 Füllungen entfernt.

Der Austausch von Amalgam gegen Alternativmaterialien ist regional sehr verschieden und zeigt eine Bilanz bis zu 2500 erneuerte Amalgamfüllungen pro Jahr auf (43). Der Ersatz aller in Deutschland gelegten Amalgamfüllungen durch goldhaltige Legierungen würde, nach Angaben der Deutschen Bundeszahnärztekammer und der Kassenzahnärztlichen Bundesvereinigung von 1992, 140 bis 150 Milliarden DM zusätzlich im Jahr kosten (159). Die gesetzlichen Krankenkassen würden mit einem jährlichen Mehrkostenaufwand von etwa 14 Milliarden DM konfrontiert, wenn alle neuen Kavitäten anstelle von Amalgam mit Goldfüllungen restauriert werden (2).

Seit 1981 werden in der Bundesrepublik von der Dentalindustrie vorwiegend Non-Gamma-2 Amalgame vermarktet, etwa 95 % der Bevölkerung tragen das Amalgammaterial im Mund (150). Inzwischen sind Gamma-2 Amalgame nicht mehr zugelassen.

## **2.2 Quecksilber**

### **2.2.1 Eigenschaften von Quecksilber**

Quecksilber (Hydrargyrum) ist ein silberglänzendes, flüssiges, leicht verdampfendes und in Salpetersäure lösliches Metall, das bei  $-39\text{ C}^\circ$  gefriert und bei  $+360\text{ C}^\circ$  siedet. (41). Seine hohe Oberflächenspannung führt bevorzugt zur Bildung kugelförmiger Strukturen. Quecksilber geht bei Raumtemperatur mit vielen Metallen eine chemische Reaktion ein und bildet mit ihnen Legierungen, die Amalgame (13). Diese Eigenschaft wird im zahnärztlichen Bereich genutzt.

Das Quecksilberion wirkt auf das Eiweiß koagulierend und ist deshalb ein starkes Zellgift. Alle Quecksilberverbindungen sowie die Quecksilberdämpfe sind bereits in niedrigen Konzentrationen toxisch. In den fünfziger Jahren und danach ereigneten sich Unglücksfälle in Japan 1956 und 1965 sowie im Irak 1971, die auf Vergiftungserscheinungen mit organischen Quecksilberverbindungen zurückzuführen waren (19).

In der römischen Literatur berichtete man über Sklaven, die in Quecksilberminen arbeiteten und über Vergiftungserscheinungen klagten. Die medizinische Anwendung von Quecksilber läßt sich über 300 Jahre zurückverfolgen (13).

### **2.2.2 Normbeschreibung des Quecksilbers**

Die Europäische Gemeinschaft klassifiziert elementares Quecksilber nur in gasförmigem Zustand als Gift, mit der Gefahr kumulativer Wirkung beim Einatmen (110).

Auf der Basis der Europäischen Norm 1991 besteht die Anforderung an das zahnärztliche Quecksilber, daß es frei von Verunreinigungen durch Öl, Wasser, Schmutz oder anderen Materialien sein soll. Eine Oxydhaut ist jedoch kein ausschließender Faktor.



Die Oberfläche sollte glänzend und spiegelähnlich aussehen und nicht innerhalb kurzer Zeit eine Haut an der Luft bilden. Zahnärztliches Quecksilber muß sich leicht und vollständig ohne Rückstandsbildung vergießen lassen (29).

### 2.2.3 Quecksilberproduktion und die Quecksilberquellen

Die wichtigsten Produktionsstätten befinden sich in Italien, Mexiko, Spanien und im ehemaligen Jugoslawien; ihr Anteil an der Weltproduktion liegt bei 47 %. Der Verbrauch an Quecksilber für Dentalamalgam am Gesamtaufkommen der Quecksilberindustrie liegt bei ungefähr 3 bis 5 % (137,150).

Nach einem langjährigen Anstieg bis zu einem Höhepunkt im Jahre 1971 mit 10577 t ist die Weltproduktion an Quecksilber seitdem deutlich gesunken. Die Gründe hierfür sind eine vermehrte Rückgewinnung nach der industriellen Nutzung des Metalls durch Recycling, der zunehmende Ersatz des Quecksilbers (Hg) durch andere Werkstoffe und die langfristige terrestrische Lagerung in Deponien. Global werden durch Zahnärzte etwa 3000 t Quecksilber jährlich im Amalgam verarbeitet. Im Vergleich dazu wurden in der Bundesrepublik Deutschland 1976 26 t Quecksilber hergestellt und für die Pharmazeutische Industrie und Zahnmedizin verwendet (19). In den USA wurden 1985 in der zahnärztlichen Industrie etwa 6 % des gesamten Quecksilberverbrauchs verarbeitet (13). Im Jahre 1980 wurden in West-Deutschland ca. 20000 kg Quecksilber in Amalgamfüllungen verwendet (70).

Weltweit werden pro Jahr ca. 30000 bis 150000 t Hg aus natürlichen Quellen freigesetzt. Weiterhin gibt SCHIELE (125) an, daß die Verbrennung fossiler Brennstoffe mit etwa 10000 t pro Jahr ebenfalls zur Umweltbelastung beiträgt.

Als Quelle für die Hg-Aufnahme der Bevölkerung gelten die Nahrung, Trinkwasser, Luft und die zahnärztliche Behandlung mit Amalgam. Quecksilberhaltige Nahrungsmittel stellen die größte Bedeutung hinsichtlich der Quecksilber-Immissionen dar. LÜBBE und WÜTHRICH (88) vertreten die Meinung: „Die Quecksilberbelastung der Gesamtbevölkerung durch Freisetzung aus Amalgamfüllungen übertrifft die Summe der Quecksilberexposition aus allen anderen Quellen“, wie vor allem Nahrung, Trinkwasser und Atemluft. In der Weltgesundheitsorganisation (WHO)-Dokumentation (164) von 1991 wird geschildert, daß Amalgamfüllungen erheblich mehr zur Gesamtbelastung beitragen können als alle anderen Quellen. Jedoch liegt die aus Amalgamfüllungen resultierende Quecksilberbelastung noch unterhalb toxikologischer Grenzwerte (125).

### 2.2.4 Quecksilberwerte

In einer Amalgamfüllung ist anorganisches Quecksilber gebunden und darf nicht mit organisch gebundenen und hochgiftigen Quecksilberverbindungen verwechselt werden (117).

Werden Toxikologie und zahnärztliches Quecksilber in Zusammenhang gebracht, interessieren das elementare Quecksilber und die Quecksilber-Ionen (110).

SCHELENZ und DIEHL (124) errechneten aus Quecksilberwerten von etwa 150 untersuchten Lebensmitteln (Fisch wurde ausgenommen) und dem mittleren Nahrungsmittelverbrauch der Bevölkerung der Bundesrepublik pro Person eine tägliche Gesamtquecksilberaufnahme ohne Getränke von 7,6 µg (53 µg pro Woche). Im Vergleich dazu steht die maximal annehmbare Dosis von 43 µg pro Tag (300 µg pro Woche). Die angegebenen Werte beziehen sich auf einen normalgewichtigen Erwachsenen, empfohlen von der World Health Organisation (WHO). Als kritische Höchstdosis gibt die WHO einen Wert von 400 µg/Tag an (164).

In Laborversuchen mit lebendem Plazentagewebe wurde festgestellt, daß Quecksilber nach Überwindung der Plazentaschranke bei einer Konzentration von 30 µg Hg/l die Hormonproduktion sowie den mütterlichen Stoffwechsel in der Gebärmutter beeinträchtigen (131). Der Übertritt des Schwermetalls von der Mutter in den Kreislauf des Kindes kann vermutlich Veränderungen in der Entwicklung des fötalen Gehirns bis hin zu Mißbildungen oder Fehlgeburten verursachen. SCHLEUßNER und SEILER (131) berichteten über die ernstzunehmende Bedenklichkeit der Quecksilberkonzentrationen unter den von der WHO festgelegten Grenzwerten und kritisieren zu hoch bemessene Quecksilbergrenzwerte.

Eine große Anzahl von Untersuchungen gibt Auskunft über die Löslichkeit von standardisierten Amalgamfüllungen in Wasser oder im künstlichen Speichel in vitro. Dabei ergaben sich toxikologisch unbedenkliche Konzentrationen von 2 bis 4 µg Hg/cm<sup>2</sup> Füllungsoberfläche in 24 Stunden bei frisch gelegten Amalgamfüllungen (33,77).

KROPP und HAUßELT (77) sind der Meinung, daß anhand von Vergleichen der Quecksilberbelastung durch Lebensmittel mit den Werten der Quecksilberausscheidung über den Urin und Stuhl ein Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Abgabe von Quecksilber seitens des menschlichen Organismus vorliegt. Ein Wert zwischen 5 und 10 µg stellt einen geeigneten Vergleichswert zu in vitro Messungen der Quecksilberabgabe von Amalgamprüfkörpern dar. Ferner listen sie eine vergleichende Übersicht über die täglich aufgenommenen Quecksilberdosen auf (Tabelle 4).

Neben einer geringen Quecksilberbelastung durch eine gastrointestinale Aufnahme von anorganischen Quecksilber aus Amalgamfüllungen wird metallisches, dampfförmiges Quecksilber vorwiegend zu etwa 80 % pulmonal resorbiert (46). Quecksilberdämpfe sind wegen ihrer stark kumulativen Wirkung hoch giftig. In der Bundesrepublik Deutschland gilt auf der Basis arbeitsmedizinischer Bewertungen für Quecksilber eine „Maximale Arbeitsplatzkonzentration“ (MAK) von 100 µg Hg/m<sup>3</sup>.

Diese Luftkonzentration wurde nach einer täglichen Belastungszeit des Beschäftigten von 8 Stunden festgelegt. Die Quecksilberdampf-abgabe einer Amalgamfüllung mit einer Oberfläche von 50 mm<sup>2</sup> beträgt bei Mundatmern ungefähr 1/3000 des MAK-Wertes (70).

Zusätzlich wird zur Bewertung von Grenzwerten am Arbeitsplatz und Beurteilung gesundheitlicher Schäden ein „Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert“ (BAT) für metallisches Quecksilber und anorganische Quecksilberverbindungen im Harn und/oder Blut herangezogen. Ohne Beschränkung des Probenahmezeitpunktes beträgt der BAT-Wert im Vollblut 50 µg Hg/l und im Urin 100 µg Hg/l (94,125).

Bei Angabe der BAT-Werte wird die tatsächliche Belastung des Organismus durch eine inhalative sowie dermale Aufnahme von Quecksilber des Einzelnen berücksichtigt (43).

Die gemessenen MAK- bzw. BAT-Werte des Zahnarztes und Assistenzpersonals unter Amalgamexposition werden um mehr als eine Zehnerpotenz unterschritten (125). Somit ist ein großer Sicherheitsabstand zu den zulässigen Grenzwerten der Quecksilberbelastung gegeben (74).

Tabelle 4: Tägliche Quecksilberbelastung durch die Nahrung, durch Amalgamfüllungen und andere Quellen nach KROPP und HAUBEIT (77), SCHELENZ und DIEHL (124) und SCHIELE (126).

Quelle der Quecksilberaufnahme	Quecksilber in µg/d
• Atemluft:	1
• Trinkwasser und Getränke:	1
• Nahrung:	22
• Mittelwert aus Nahrung:	
berechnet	7,6
gemessen	12,1
• bei einer Tagesmahlzeit mit 200 g Fisch:	40-50
• 1 cm <sup>2</sup> Amalgamfüllung frisch gestopft 1. Tag:	2,5-3,8
• 1 cm <sup>2</sup> Amalgamfüllung alt:	
2 mal Zähneputzen pro Tag	0,54-0,84
1 mal Zähneputzen pro Tag	0,42-0,63
• 4 cm <sup>2</sup> Amalgamfüllung alt:	
2 mal Zähneputzen pro Tag	2,16-3,36

STAEHLE (138) beschrieb die Quecksilberabgabe u.a. aus frischen unpolierten Amalgamproben. Das in vitro Ergebnis zeigte, daß die Quecksilberabgabe in den ersten 24 Stunden zwischen 17,4 und 34,5 µg/cm<sup>2</sup> schwankt. In einer ähnlichen Studie beobachteten LUSSI und SCHOENBERG (90), daß nach einer Amalgampolitur die durchschnittliche Reduktion der Quecksilberabgabe 40 % beträgt.

Vergleicht man unterschiedliche Methoden, mit denen die Quecksilberabgabe von Amalgam in vitro untersucht wurden, so zeigen sich sehr verschiedene Ergebnisse. Der Grund dafür besteht darin, daß Quecksilber leicht verdampft und an den Oberflächen wie Glas, Keramik oder Kunststoff haften kann (91). In Wasser gelöstes Quecksilber kann zwischen 50 und 77 % an den Wänden adsorbiert werden (84,111).

Entscheidend für alle in vitro Studien ist, daß Quecksilber aus Amalgam in eine wässrige Lösung diffundiert und dabei die Quecksilberfreisetzung in Wasser, künstlichem Speichel oder natürlichem Speichel gleich groß sein soll (100). Die Messung der Abgabe von Quecksilber aus Amalgamfüllungen nach einer Methode von MAYER und DIEHL (100) ergab, daß besonders die frisch gelegten Amalgamfüllungen viel Quecksilber abgeben! Amalgamfüllungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung geben im frisch gestopften Zustand in unterschiedlichem Maße Quecksilber ab (132). Ein gravierender Unterschied zwischen Silber- und Kupfer-Amalgamfüllungen bezüglich der Abgabe von Quecksilber in den Speichel besteht nicht.

HELLWIG et al. (60) stellten fest, daß die Gesamtquecksilberfreisetzung aus frisch gelegten Amalgamfüllungen größer ist als die aus frisch finierten, 10 Tage alten Amalgamfüllungen. Nach 48 Stunden Abbindezeit gaben die Amalgamfüllungen durchschnittlich 25 bis 35  $\mu\text{g}/50 \text{ mm}^2$  Quecksilber frei.

Die absolute Menge abgegebenen Quecksilbers für finierte 10 Tage alte Füllungen liegt zwischen 10 und 20  $\mu\text{g}/50 \text{ mm}^2$ . Durch das Finieren werden die diffusionshemmenden Korrosionsschichten beseitigt und die Quecksilberabgabe erhöht sich wieder. Nach STACHNISS (136) ist die initiale Quecksilberfreisetzung aus den finierten Füllungen geringer als aus frisch gestopften Füllungen. Er begründet dies damit, daß die Gesamtoberfläche durch das Finieren im Gegensatz zu einer unbehandelten Füllung verringert wird.

### 2.3 Amalgamallergie

Allergische Reaktionen auf Amalgam sind sehr selten, aber nicht auszuschließen. In der Weltliteratur sind bis 1993 maximal 100 dokumentierte Fälle beschrieben (48,159). Diese verzögerte Hypersensitivität wird durch spezifisch sensibilisierte T-Lymphozyten gemäß einer Typ-IV-Allergie vermittelt. Die klinische Symptomatik ist außerordentlich variabel und bezieht lokale- und Fernreaktionen ein bzw. werden intra- und extraorale Kennzeichen beobachtet.

Die Allergie richtet sich gegen das amalgamspezifische metallische Quecksilber und ist nicht, wie all zu oft geglaubt wird, eine Quecksilberallergie gegen das amalgamunspezifische Quecksilber in Form von anorganischen Quecksilbersalzen oder dem Hg-(II)-oxid (159).

Charakteristische Reaktionen bei der sogenannten Amalgamallergie sind:

- entzündliche und erosive Läsionen
- rezidivierende Aphthen
- lichen-planusartige Veränderungen
- Leukoplakien der Mundschleimhaut bei Amalgamkontakt
- urtikarielle und makulopapulöse Exantheme
- ekzematöse Hauterscheinungen oder Stomatitis

- allgemeine Krankheitssymptome, wie z.B. Fieber, Gastroenteritis

Die Symptome können kurz nach dem Legen bzw. Entfernen einer Amalgamfüllung auftreten und klingen nach Tagen bis Wochen wieder ab. Grund dafür ist die sinkende Verdampfungsrate des Quecksilbers aus der Füllung (88).

Bei Patienten mit Anzeichen einer Überempfindlichkeitsreaktion ist ein Epikutantest angezeigt (0,1 %  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, 5 % Hg-Präzipitatsalbe und metallisches Quecksilber aus abgebundenem Amalgam), um den Nachweis der Kontaktallergie zu erbringen oder auszuschließen (59).

Bei einer nachgewiesenen Amalgamallergisierung sind nach der Empfehlung des Bundesinstituts für Arzneimittel und Medizinprodukte keine neuen Amalgamfüllungen zu legen (48).

Neuere Studien beschäftigen sich mit der immunsuppressiven Wirkung von Dentallegierungen. MUSS (107) bestätigte, daß Quecksilber aus Amalgamfüllungen einen schwächenden Einfluß auf das Immunsystem des Menschen entfalten kann. Amalgamfüllungen nehmen Einfluß auf die Inzidenz und den Verlauf infektiöser Krankheiten. Generalisierte Infektionen können sich durch Quecksilber verschlimmern. Nach dem Legen von Amalgamfüllungen wurde eine Zunahme von Herpes-simplex- und Enterobacteriaceae-Bakterienstämmen beobachtet (3). Gegensätzlich beschrieben WILHELM et al. (158), daß anhand von untersuchten Blutzellen kein Einfluß der Amalgamfüllungen auf das Immunsystem festzustellen sei.

## **2.4 Urteil zum Amalgam-Ersatz**

Um eine objektive Bewertung zum Amalgamersatz durchführen zu können, ist es notwendig, den derzeitigen Rechtsstand darzustellen:

„Mitglieder der gesetzlichen Krankenversicherung können nicht wegen unklarer gesundheitlicher Beschwerden Amalgam-Zahnfüllungen auf Kosten der Krankenkasse gegen anderes Füllmaterial austauschen. Ein Zusammenhang zwischen Depressionen oder Gelenkschmerzen und Quecksilber ist bisher nicht ausreichend bewiesen. Solange nur die Möglichkeit bestehe, daß die Beschwerden mit einem Wechsel des Füllungsmaterials gelindert werden könnten, dürften die Kassen nicht in die Pflicht genommen werden. Die Bundesrichter haben nunmehr letztinstanzlich die Klage eines Mannes abgewiesen, der über Depressionen, Müdigkeit, Gelenkschmerzen und Nervosität geklagt hatte und diese Beschwerden auf seine Amalgam-Füllungen zurückgeführt wissen wollte (108).

## **2.5 Amalgam in der Gebrauchsphase und deren Quecksilberabgabe**

Amalgamfüllungen stellen eine der Ursachen für die Aufnahme anorganischen Quecksilbers in den Körper dar. Quecksilber wird auf unterschiedliche Weise aus der Oberfläche von Amalgamfüllungen freigesetzt:

durch Abrasion, Abgabe von Quecksilberdampf, Diffusion in das angrenzende Gewebe oder infolge elektrochemischer Korrosion, wobei die Korrosion der Gamma-2-freien Amalgame eine unbedeutende Rolle spielt (150). Nur wenige Autoren untersuchten bisher die Quecksilbermengen, die durch eine Putzabrasion auf der Amalgamoberfläche freigesetzt werden (8,86,97).

Bisher wurde beschrieben, daß der Quecksilbergehalt in der Ausatemluft und im Speichel bei Probanden mit Amalgamfüllungen bereits vor mechanischer Alteration mittels Putzen bzw. durch Paraffin- und Kaugummikauen höher als bei Vergleichskollektiven ohne Amalgamfüllungen ist (113,114,115,160). Die Quecksilberfreisetzung wird durch das Putzen und Kauen verstärkt (150). Diese Messungen wurden nach Stimulation beim Zähneputzen mit einer stark abrasiven Zahncreme, nach 5 bis 30 Minuten Kaugummikauen oder nach der Einnahme heißer Getränke vorgenommen (63).

Störfaktoren in Form von exogenen Einflüssen wie Essen und Trinken, berufliche Exposition, unterschiedliche Füllungsgrößen und Materialien erschweren eine konkrete Bewertung der Studienergebnisse (77,113).

Maschinelle Arbeitsgänge, wie das Polieren und „Ausbohren“ von Amalgamrestaurationen verursachen durch Abrasion und Temperaturerhöhung eine Steigerung der Quecksilberkonzentration im Mund. Es wurden intraorale Quecksilberwerte zwischen 20 und 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gemessen (98).

TILL und WAGNER (144) untersuchten die Löslichkeit der Bestandteile von Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes und stellten fest, daß aus belasteten Zähnen mit Amalgamfüllungen mehr Bestandteile in Lösung gehen als an unberührten Zähnen mit Amalgam. Speicheluntersuchungen nach LOH (86) vor und nach dem 10minütigen Kauakt zeigten hinsichtlich der Quecksilberkonzentration Unterschiede. Im Speichel erhöhte sich der Medianwert von 4,9 auf 12,95  $\mu\text{g}/\text{l}$  nach dem Kaugummikauen.

Weitere Untersuchungen von KROPP und HAUßELT (77) ergaben, daß bei der Behandlung von Amalgamprüfkörpern mit Zahnpaste und Bürste die Quecksilberabgaben höher sind als bei nicht in dieser Weise oberflächlich bearbeitetem Amalgam.

In vivo Messungen bei intensivem Zähneputzen und Kaugummikauen zeigten keine toxikologisch bedenklichen Werte der Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen. Die Anwendung verschiedener Zahnpasten ergab Unterschiede der gemessenen Quecksilberkonzentrationen vergleichbar mit den Quecksilberwerten beim Kaugummigebrauch (26).

Die genaue Menge an freigesetztem Quecksilber pro  $\text{mm}^2$  Füllungsoberfläche, z.B. in Abhängigkeit von der Abrasivität der Zahnpasten, der Beschaffenheit der Oberfläche (poliert und unpoliert), dem Alter der Füllung, der Legierungszusammensetzung wurde unter Verwendung einer Putzmaschine noch nicht untersucht.

Eine Reihe von in vivo Ergebnissen der Bestimmung der Quecksilberkonzentrationen im Speichel liegt vor, doch weiterführende Angaben zum Zustand der Amalgamfüllung fehlen (150).

Es zeigte sich, daß die Quecksilberkonzentration im Speichel bei Patienten mit Amalgamrestaurationen gegenüber Vergleichspersonen ohne Amalgamfüllungen signifikant erhöht ist (9,114,149).

### **3. Ziele und Aufgabenstellung**

#### **Ziele der Untersuchungen sind:**

1. die Erarbeitung einer in vitro Methode zur Bestimmung der Quecksilbermenge in wässrigen Lösungen,
2. die anwendungstechnische Prüfung der Eignung eines Putzgerätes und seiner Einstellmöglichkeiten anhand der Meßergebnisse,
3. orientierende Untersuchungen zum Einfluß der Abrasivität der Zahnpaste auf die Quecksilberfreisetzung und
4. die toxikologische Bewertung der Meßergebnisse in bezug auf die tägliche Gesamt-Quecksilberaufnahme und weiterführende Empfehlungen zur Wahl der Mundpflegemittel.

#### **In den nachfolgenden Untersuchungen sollen mittels einer Putzmaschine folgende Aspekte geklärt werden:**

1. Ermittlung von Blindwerten bezogen auf Quecksilber in destilliertem Wasser,
2. Messung des anfallenden Quecksilbers beim Reinigungsprozeß und Festlegung eines Eichstandards ohne Amalgamanwendung,
3. Bestimmung der Quecksilberkonzentration nach dem Putzen an amalgamgestopften Prüfkörpern bei Veränderlichkeit der Variablen an der Putzmaschine (Bürstenstrichanzahl, Auflage und Putzfrequenz),
4. Untersuchung der Quecksilberfreisetzung in einer Abrasionslösung in Abhängigkeit vom Verhältnis Zahnpaste : Flüssigkeit, von der Amalgambeschaffenheit und vom Zahnbürstentyp,
5. Messung der Menge an Quecksilber im Putzslurry bei unterschiedlicher Lagerung der Prüfkörper (Lagerungsdauer und Putzwiederholung an 4 Tagen mit identischen Amalgamproben),
6. Ermittlung des freigesetzten Quecksilbers nach einem Putzversuch mit destilliertem Wasser und variablen Massenauflagen und
7. Putzversuche mit 10 verschiedenen Mundpflegeprodukten, Messung der freigesetzten Quecksilbermenge im Abrasionsgemisch (Putzslurry) und Darstellung der Abhängigkeit der Quecksilberabgabe vom RDA-Wert der jeweiligen Zahnpaste.

## 4. Material und Methode

### 4.1 Putzsystem

#### 4.1.1 Abrasionsmaschine

Während Putzstudien bei manueller Technik keine reproduzierbaren, vergleichbaren Ergebnisse zur Abrasion gestatten, haben sich *in vitro* Untersuchungsmethoden, die auf der Verwendung einer Putzmaschine basieren, bewährt. Eine von TAINTER und EPSTEIN gebaute Bürstmaschine zur Untersuchung des Abriebs durch das Zähneputzen wandte z.B. FRANZ (35) an. Die Abrasivität europäischer Zahnpasten, von WÜLKNITZ (165) dargestellt, konnte an einer sogenannten Grabbenstetter V-8 Putzmaschine untersucht werden. HEFFERREN (55) benutzte eine Kreuzbürstmaschine, die von der „American Dental Association“ empfohlen wird und als Gerät für die Abriebeigenschaften von Zahnpasten unter Verwendung von Zahnprobekörpern von der Europäischen Norm (30) für Prüfverfahren eingesetzt wird. Ergänzend sei eine Abrasionsmaschine von SPERR (135) genannt, die den Normen der „British Standards Institution“ entspricht und mit sehr ähnlichem Aufbau für eine Abrasivitätsmessung von Zahnpasten verwendet wurde.

Der experimentelle Versuchsaufbau für diese Studie der Quecksilberabgabe beim Putzen von Amalgamprüfkörpern kann die klinische Situation teilweise simulieren. Die Verhältnisse des Mundhöhlenmilieus, z.B. pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Proteine des Speichels sowie die mechanische Beanspruchung durch Mastikation und andere Gewohnheiten (z.B. Zähneknirschen) weichen von den standardisierten Bedingungen eines *in vitro* Experiments ab. Eine Übertragung der Ergebnisse eines *in vitro* Versuches auf eine *in vivo* Situation ist auch deshalb nur begrenzt möglich, da sich im biologischen Mundhöhlenmilieu eine Passivschicht aus Zinnoxiden, Zinnhydroxidchloriden und Kupferchloriden auf dem Amalgam ausbildet, die eine Metallabgabe beeinflusst und die initiale Quecksilberabgabe signifikant reduziert (90). Zur *in vitro* Untersuchung der Freisetzung von Quecksilber aus gestopften Amalgamprüfkörpern durch Putzabrasion wurde eine Zahnputzmaschine nach eigenen Vorstellungen durch die Medizinische Zentralwerkstatt des Klinikums der Friedrich-Schiller-Universität Jena konstruiert und hergestellt (Abbildung 1, 2, 4 und 5).

Das Gerät besteht aus 2 Teilen: einem Elektronikteil mit Einstellmöglichkeiten der Frequenz (Umdrehungen pro Minute), Anzahl der Putzzyklen, Anzeige der aktuellen Putzzyklen sowie Start- und Stopptaste.

Ein Gleichstrommotor (Maxon DC-Motor 118778, Maxon Motor GmbH, Deutschland) ist Bestandteil des mechanischen Elements. In diesem Teil befinden sich weiterhin das Getriebe zur Umsetzungen auf langsame Bewegungen, der Kurbeltrieb zur Umwandlung der Drehbewegung in eine Längsbewegung, der Sensor für die Bewegungszählung sowie die Fehlererkennung bei Überschreitung der maximalen Drehzahl.



Vor Inbetriebnahme muß die Abrasionsmaschine an die Steuerelektronik (Bedienungsteil) angeschlossen werden. Dazu wird an der Rückwand des Bedienungsteils das Gerät durch den Netzschalter eingeschaltet. Der „Einschaltzustand“ wird durch die grüne Leuchtdiode auf der Frontseite signalisiert (Abbildung 2, siehe schwarzer Pfeil).

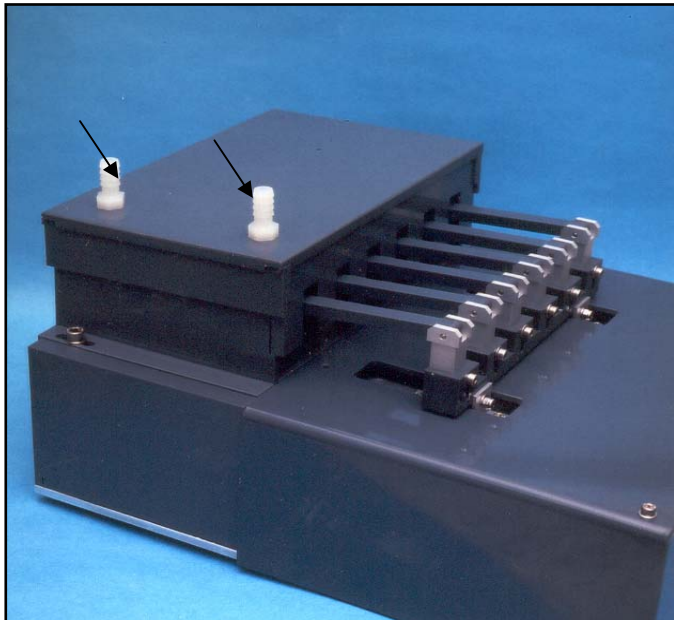


Abbildung 1: Darstellung der geschlossenen Putzmaschine mit Anschlußmöglichkeiten für Quecksilberdampfmessungen (Pfeile).

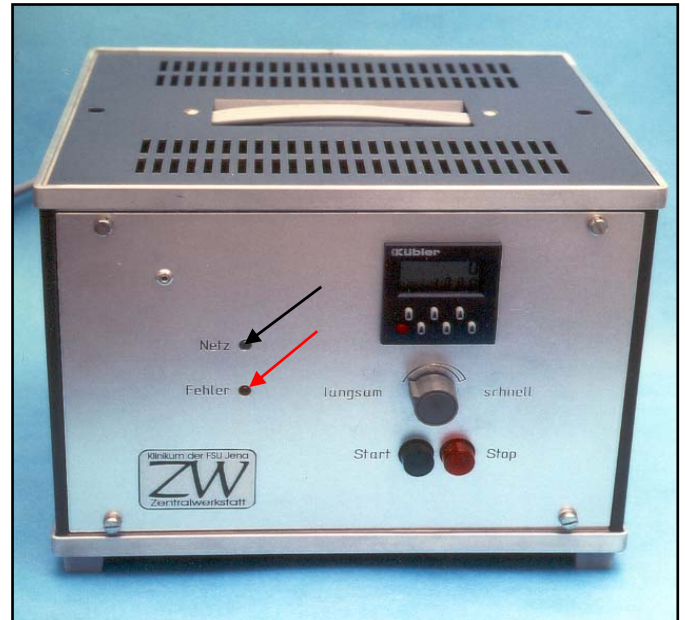


Abbildung 2: Frontansicht des elektronischen Teils des Putzsystems mit Leuchtdioden für Netzanschluß (schwarzer Pfeil) und Fehlererkennung (roter Pfeil), Displayanzeige und Regelschalter für Frequenz sowie Start- und Stoptaste.

Die Bausteine, die möglicherweise mit dem Putzslurry in Kontakt treten können, beanspruchen ein quecksilberfreies Material (Tabelle 5).

Tabelle 5: Aufzeichnung der Putzmaschinenbausteine mit der entsprechenden Werkstoffverwendung.

Baustein	Werkstoff
Wanne für Putzkörper	Polymethylmethacrylat (Acrylglas)
Feuchtkammer	PVC
Zahnbürstenhalter	PVC
Zahnbürstenklemmstücke	Aluminium (eloxiert)
Klemmstückschrauben	Neusilber (vernickelt)
Schlaucholiven	Stahl (verchromt)
Gewichte	Messing (vernickelt)

Die Maschine läßt einen gleichzeitigen Einsatz von maximal sechs identischen, parallel geschalteten Bürstenköpfen zu, die zentriert in die Zahnbürstensklemmstücke fixiert werden können und keine vorgeschriebene Größe aufweisen müssen (Abbildung 4 und 5). Beim Putzvorgang führen die Zahnbürsten eine lineare Hin- und Herbewegung von 45 mm durch, während die Bürsten die Prüfkörper senkrecht bestreichen.

GÜLZOW und BUSSE (44) unterstützten die am Modell gewählte Horizontalbewegung mit dem Hinweis auf die bei der wenig aufgeklärten Bevölkerung übliche Zahnreinigung durch einfaches Hin- und Herführen der Zahnbürste. Die horizontale Putzmethode wurde von HEATH und WILSON (54) ausführlich beschrieben. Durch die stufenlose Einstellbarkeit der Frequenz mit höchstmöglicher Eingabe von 2 Hz (vier Horizontalbewegungen pro Sekunde), läßt sich ein patiententypischer Putzablauf simulieren. LUTZ (92) testete die Putzfrequenz bei Probanden mit reinen Hin- und Herbewegungen der Zahnbürste und stellte eine Mindestfrequenz von 2,1 Hz fest.

Die Umdrehungen des Antriebs (Geschwindigkeit der Linearbewegung) werden gezählt und auf dem Display des Bedienungsteils angezeigt. Des weiteren befindet sich auf dem unteren Teil des Displays die Angabe der Anzahl der Bürstenstriche, die von der Maschine ausgeführt werden sollen. Diese Voreinstellung wird mit Hilfe der Tasten auf dem Displaymodul durchgeführt, wobei jede Ziffernstelle der darunterliegenden Taste zugeordnet ist. Durch Aufsetzen von bis zu drei verschiedenen Metallaufgaben lassen sich Anpreßdrücke in unterschiedlicher Höhe bis maximal 200 g auf die um 180 ° schwenkbaren Zahnbürstenkopfhalter erzielen. Dabei setzt sich der Auflagedruck aus dem Hebelarm, dem Bürstenkopf und den Metallaufgaben zusammen (Tabelle 6, Abbildung 3).

Tabelle 6: Gegenüberstellung der drei Massen in Gramm der einzelnen Metallaufgaben und die resultierende Summe der Bestandteile.

<b>Auflage der Metallmassen</b>	<b>resultierende Summe der Bestandteile</b> Summe = Metallaufgabe + Hebelarm + Bürstenkopf
28,47 g	50 g
82,38 g	100 g
110,85 g	150 g

Durch ein Kombinieren der Metallaufgaben können auch höhere Auflagedrücke erzeugt werden. Der am häufigsten angewandte Druck bei Abrasionsuntersuchungen beträgt 200 g und entspricht am ehesten den natürlichen Gegebenheiten beim Zähneputzen (11,62).

Auf Grund verschiedenartiger Borstenlängen der Zahnbürsten und Unebenheiten der Prüfkörperhöhe sind die Höhen der Zahnbürstenhalter verstellbar gestaltet.

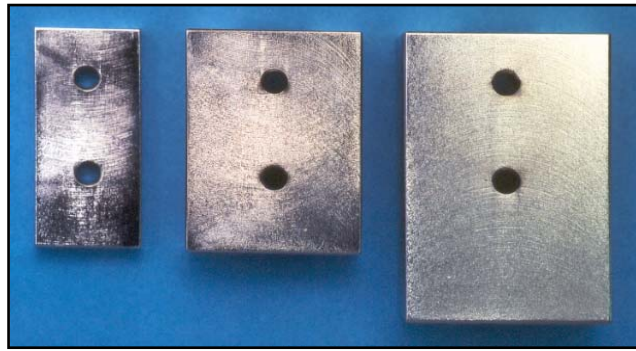


Abbildung 3: Metallmassen mit einem resultierenden Auflagegewicht von 50, 100 und 150 g (v.l.n.r.).

Die Drehzahl der Putzmaschine wird laufend überwacht. Wenn durch einen Fehler in der Regelelektronik für den Antriebsmotor die Drehzahl über einen Wert von 2,5 U/s ansteigt, wird die Maschine automatisch abgeschaltet. Die Leuchtdiode „Fehler“ leuchtet in diesem Fall rot auf (Abbildung 2, siehe roter Pfeil). Bei einer Überhitzung des Motors über 60 °C wird das Gerät durch eine Thermosicherung von der Spannungsversorgung getrennt bzw. nach Rückgang der Temperatur in den Normbereich schaltet sich die Spannung automatisch wieder zu.

#### 4.1.2 Zahnbürsten

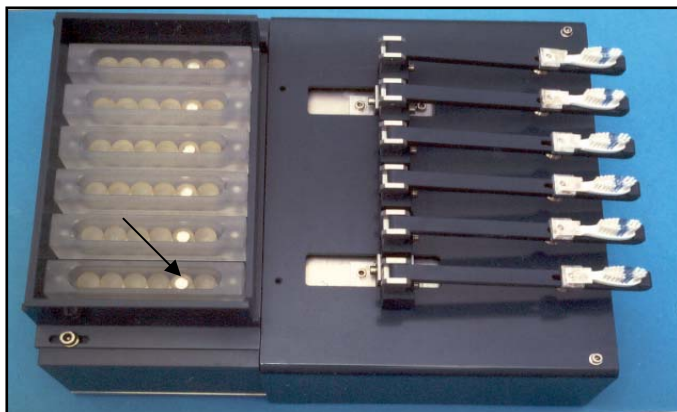


Abbildung 4: Abrasionsmaschine mit sechs eingesetzten Bürstenköpfen sowie sechs bestückte Putzcontainer mit den Stabilisierungselementen und Amalgamproben an Position Nr. „2“ (Pfeil).



Abbildung 5: Putzmaschine während der Arbeitsphase, die Bürstenkopfhalter sind auf die Amalgamproben um 180 ° abgewinkelt.

Lange fehlte eine einheitliche Ansicht über die notwendige Beschaffenheit von Zahnbürsten. Im Laufe der Jahre entstand eine Vielzahl von verschiedenartigen Modellen mit Vor- und Nachteilen. Form, Format, Büschelzahl und Materialbeschaffenheit bestimmten die Anwendung (7,133). Im Modellversuch kamen 2 Arten von Zahnbürsten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zur Anwendung (Abbildung 6).

Auf Grund klinischer und experimenteller Untersuchungen wird die Kurzkopfzahnbürste als geeignetes Mundhygienemittel empfohlen (7). Untersuchungen über den Reinigungseffekt von Zahnbürsten ergaben, daß eine ausreichende Reinigung des Gebisses mit dieser Bürste erzielt werden kann (44). Die Kurzkopfzahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel“ (Oral-B Laboratories, Zürich) bietet diesen Vorzug mit einer Bürstenkopflänge von 35 mm, mittelweichen Nylonborsten, ovalem Putzfeld, längeren Borsten am Kopfende und einer Einkerbung in der Mitte. Die von HELLWIG et al. (59) aufgestellten Forderungen, daß eine Zahnbürste mit elastischen, geraden, an den Enden abgerundeten Kunststoffborsten einer Borstendicke von 0,18 bis 0,25 mm und einer Länge von 10 bis 12 mm sowie mit multituftet angeordneten Borsten ausgestattet sein soll, wurden mit dem angesprochenen Bürstentyp erfüllt.

Gegensätzlich kam in dieser Studie die Zahnbürste „TePe Select Special care“ (TePe Mundhygieneprodukte Vertriebs-GmbH, Hamburg) zum Einsatz. Sie besitzt analog der Borsten extrem weiche Fasern mit einer Dicke von 0,06 mm und Länge von 10 mm. Empfohlen wird sie bei sehr empfindlicher Mundgewebeschleimhaut, freiliegenden Wurzeloberflächen, akuter Mundtrockenheit, nach chirurgischen Eingriffen und nach Strahlen- oder Röntgentherapien im Kiefer- und Zahnbereich. Trotz der Weichheit der „Borsten“ wird eine schonende, effektive Reinigung versprochen (Abbildung 6).

Reinigung und Abrasion beschreiben unterschiedliche Vorgänge, doch bei beiden kann ein Abtrag oder Substanzverlust an Amalgamoberflächen eine Folge sein, der eine Freisetzung von anorganischem Quecksilber nach sich zieht.

In Vorbereitung für den Putzvorgang wurde der Zahnbürstenkopf unmittelbar hinter dem Borstenfeld vom Bürstengriff mittels Diamantscheibe getrennt und mit Hilfe einer Metallfräse das Ende in ovaler Form entgratet, so daß ein zentriertes Einspannen der Köpfe in die Klemmstücke der Putzmaschine möglich wird (Abbildung 7). Die Prüfkörper wurden mit dem beschriebenen Bürstenkopf während des Putzvorganges bestrichen.

Wichtig war das regelmäßige Erneuern der mit dem Putzmedium kontaminierten Zahnbürstenköpfe nach jedem Versuchsablauf, außer bei Versuchen, bei denen die Köpfe vier Tage in Gebrauch waren.



Abbildung 6: Die verwendeten Zahnbürsten („TePe Select Special care“ und „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“).

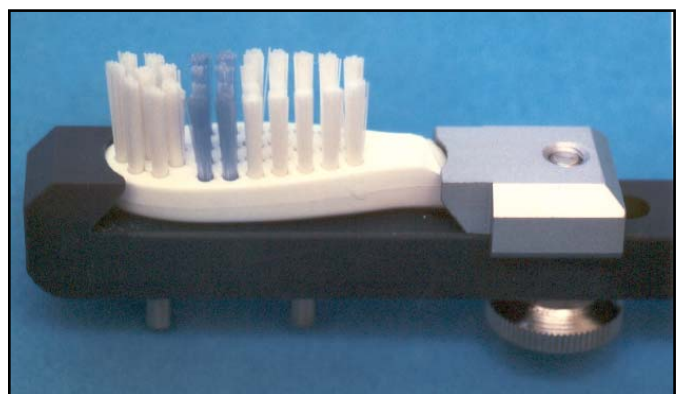


Abbildung 7: Abgetrennter Bürstenkopf der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel“ mittels Klemmstück im Hebelarm befestigt.

## 4.2 Prüfkörper

### 4.2.1 Herstellung standardisierter Prüfkörper

Um ein hohes Maß an Standardisierung zu gewähren, wurde jeder Versuchskörper auf gleicher Weise und unter gleichen Bedingungen hergestellt.

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden zylindrische Kunststoffformen aus einer kalt aushärtenden Epoxidharzmasse benutzt. Ausgeschnittene Körper mit den Abmessungen von 10 mm in der Höhe und 15 mm im Durchmesser konnten mit einer Dreh- und Bohrmaschine weiter behandelt werden.

Die Prüfkörperformen aus Kunstharz wurden an einer der planen Oberflächen mit einem Metallbohrer (Connex) für Kunststoffe bearbeitet, um die geforderten Kavitäten herzustellen. Die Kavitätestiefe wurde auf 2 mm und der Durchmesser der runden Kavitätenausdehnung auf 8 mm festgelegt.

Die Füllungsoberfläche hat eine Fläche von etwa 50,3 mm<sup>2</sup>:  $A = \frac{\pi}{4} 8mm^2$

$$\underline{\underline{A = 50,3mm^2.}}$$

Das entspricht nach MEYER und GANTNER (103), einer dreiflächigen Prämolaren- bzw. einer zweiflächigen Molarenfüllung.

Gamma-2-haltige Amalgame und Non-Gamma-2 Amalgame wurden in die künstlichen Kavitäten manuell mit einem Legierungsüberschuß gestopft. „Hierbei werden 3 N/mm<sup>2</sup> als kräftiger Hand-Stopfdruck, 2 N/mm<sup>2</sup> als mäßiger und 1 N/mm<sup>2</sup> als minimaler Stopfdruck angesehen“ (59,71,115). Das Amalgam mit Überschuß in die Kavität einzubringen, ist eine Stopftechnik, die zuerst von WITZEL und später von verschiedenen anderen Autoren beschrieben und empfohlen wurde. Auch die Forderung von WITZEL (163), die Füllung mit breiten Stopfern „nach Kräften“ zu kondensieren, wurde in diese Arbeit übernommen.

Das Füllungsmaterial wurde in drei Portionen in die Kavität gebracht und mit planen, walzenförmigen Stopfern kondensiert (Abbildung 8). Jede der portionierten Lagen wurde annähernd zehnmal kondensiert, wobei der Amalgamstopfer in der künstlichen Kavität kreisförmig bewegt wurde. Entsprechend der Hinweise von JØRGENSEN (71) wurden die Lagen insgesamt zweimal überarbeitet und eine Überlappung der Spuren erreicht. Die zuletzt gestopfte Amalgamschicht ist im Vergleich zu den ersten Lagen nicht mehr so gut kondensiert und neigt zur Schrumpfung, während die untersten Schichten einer Ausdehnung unterliegen (85). Der Stopfvorgang betrug fünf Minuten. Anschließend erfolgte die Entfernung der quecksilberreichen Überschüsse der überfüllten Kavitäten.

Anhand der Zielstellung wurde die Oberflächenbeschaffenheit variiert. Unpolierte Füllungsoberflächen sind ausschließlich mit glattem Amalgamspatel und planen Stopfern behandelt worden, eine nachträgliche Bearbeitung mit Polierern erfolgte nicht.



Die Nachbehandlung der Amalgamoberfläche mit einem glatten zylinderförmigen Stopfer unmittelbar nach der Füllungsapplikation (Burnishing) wird in der Literatur kontrovers diskutiert (57,151).

Das Burnishing nach HEIDEMANN (57) führt allerdings zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenglätte und kann weiterhin folgende Vorteile aufweisen:

- gute Randdichte
- gleichmäßige Oberfläche
- bessere Adaption an die Kavitätenränder
- Überschußentfernung
- Erleichterung der Politur



Abbildung 8: Instrumentarium zum Applizieren der Amalgamfüllung, Amalgamstopfer zum Anpressen und Glätten der Legierung und Amalgamspatel zum Adaptieren sowie Entfernen von Amalgamüberschüssen (v.o.n.u.).

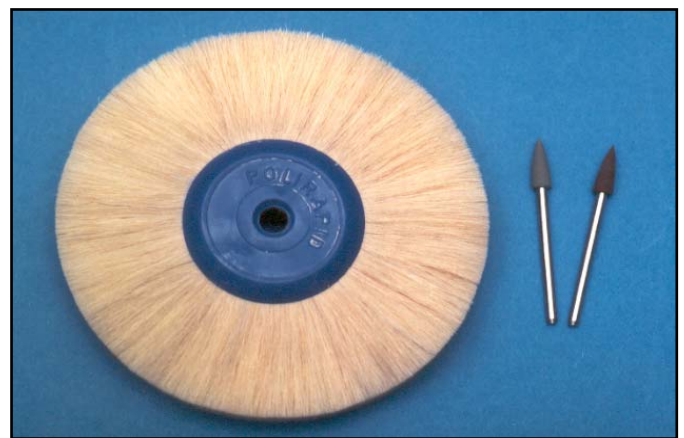


Abbildung 9: Rotierende Instrumente zur Oberflächenbearbeitung von Amalgam, weiche Ziegenhaarbürste und flammenförmige Silikon-Gummipolierer mit superfeiner und feiner Körnung (v.l.n.r.).

#### 4.2.2 Oberflächenbearbeitung

Poliermittel dienen der Oberflächenbearbeitung und machen eine Amalgamfüllung vollständig. Nach JUNG und BORCHERS (72) wird durch das Polieren die Oberfläche ohne wesentlichen Materialabtrag eingeebnet und verkleinert. Die Bearbeitung mit dem Finierer wird als ein Fräsvorgang – ein spanabhebendes Verfahren mit geometrisch bestimmten Schneiden – angesehen (151).

Die feuchte Füllungspolitur erfolgte 24 Stunden nach dem Stopfen des Amalgams mit zwei verschiedenen Amalgampolierern (Eveflex; EVE, Ernst Veller GmbH, Pforzheim) mit HP-Schaft unter Verwendung des Handstückes bei Umdrehungszahlen von 4000 bis 6000 U/min und mäßigem Druck, um die Füllungsoberfläche nicht zu überhitzen. Die farbliche Kennzeichnung dieser glatten Gummipolierer mit rot (universell, verschleißfester Polierer für matten Glanz) und grün (Hochglanzpolierer) veranschaulicht eine Grob- und Feinpolitur der Amalgamfüllungen. In der Abbildung 9 werden die Instrumente für die Politur der abgebunden Amalgamfüllung dargestellt.

HELBIG (58) gab zur Amalgambearbeitung an, daß Schleifen und Polieren der fertigen Amalgamfüllung frühestens nach 24 Stunden vorgenommen werden sollen. Bei vorzeitigem Behandeln der Amalgamoberfläche (vor 24 Stunden) würde vermehrt Quecksilber abdampfen als im abgebundenen Zustand, weil der Dampfdruck in diesem Zustand der Abbindung noch beträchtlich ist. Außerdem stellte DERMAN (22) in einer seiner Arbeiten fest, daß nach 24 Stunden die Druckfestigkeit des „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ Amalgams und die des kupferarmen Silberamalgams keine wesentlichen Unterschiede zeigt.

Ein Abrasionsversuch in dieser Studie verlangte eine Oberflächenbearbeitung mit einem zylindrisch flachen Hartmetallfinierer mit besonders feinem gewendelten Längshieb, der von STACHNISS (136) gefordert wurde. In Versuchen, bei denen die Quecksilberfreisetzung an unpolierten Füllungen gemessen wurde, bleibt die Oberfläche nach dem manuellen Stopfen und Glätten mit dem Spatel und Amalgamstopfer im erreichten Zustand.

Jeder Prüfkörper aus Amalgam wurde insgesamt etwa zehn Minuten bearbeitet, vier Minuten mit dem universellen Polierer, vier Minuten mit einem Hochglanzpolierer und zwei Minuten am Poliermotor bei 3000 U/min (Abbildung 10). Das Poliermittel Schlammkreide kommt bei der nassen Nachbearbeitung zum Gebrauch.

Eine Einhaltung der Nachbearbeitungszeit ist unbedingt anzuraten, weil sich die Füllung punktuell erhitzen kann und Quecksilber infolge einer Aufschmelzung des Kristallgefüges verdampft (67). Amalgam schmilzt nach einer Mitteilung von KROPP und MEYER (78) und LOEBICH (85) zum Teil bei etwa 85 °C. Nach HEIDEMANN (57) tritt freies Quecksilber an der Oberfläche ab Temperaturen von 65 °C auf. Polierrückstände sind durch eine anschließende Naßpolitur am Poliermotor mittels einer weichen Ziegenhaarbürste zu entfernen (Abbildung 9).

Die Oberflächensäuberung der Füllung nach dem Stopfen zur Hg-Rückstands-beseitigung wurde mit einer 96 % Alkohol-Lösung und destilliertem Wasser im Verhältnis von 1 : 1 unter Verwendung von Zellstoffpeletts durchgeführt.

Anschließend wurden die Amalgamprüfkörper im Ultraschallbad für sieben Minuten bei 40 kHz und 21°C Wassertemperatur endbehandelt. Eine Reinigung der dreißig Stabilisierungselemente wurde nach jedem Putzversuch mit destilliertem Wasser und im Ultraschallbad durchgeführt.

Jeweils ein Putzcontainer konnte maximal sechs Elemente aufnehmen, wobei fünf Stabilisierungselemente der Befestigung des einen Amalgamprüfkörpers dienten. Der Prüfkörper mit Amalgam befindet sich in der Putzmaschine zahnbürstennah immer an Position Nummer „2“, die anderen fünf nicht bearbeiteten Stabilisierungselemente umrahmen den Prüfkörper (Abbildung 4 und 11).

Die Prüfkörper lagerten bis zur Politur bzw. bis zum weiteren Gebrauch in einer geschlossenen Petrischale (feuchte Kammer), auf deren Boden sich mit destilliertem Wasser getränkte Zellstofflagen befanden. Die prüfkörperbestückte Schale konnte so bei gleichbleibenden 37 °C im Brutschrank aufbewahrt werden.

### 4.2.3 Material der Prüfkörper und der Stabilisierungselemente

Das verwendete „Speci-Fix-20“ ist laut den Herstellerangaben ein kaltaushärtendes Einbettmittel auf der Basis von zwei flüssigen Epoxidkomponenten.

Infolge des Aushärtens der Komponenten, des geringen Härteschwundes, der guten Fließeigenschaften und der optimalen mechanischen Eigenschaften stellt der Kunststoff ein geeignetes Material zur Halterung der Amalgamprüfkörper und für die Stabilisierungselemente dar (Abbildung 10). Zehn Stunden nach dem Anmischen mit einem Verhältnis zwischen Epoxidharz und Härter von 15 : 2 Volumenanteilen kann „Speci-Fix-20“ getrennt, geschliffen, poliert und gebohrt werden. Die Härte des Prüfkörpermaterials beträgt 85 Shore D; außerdem besitzt der Kunststoff eine Beständigkeit gegen die meisten Säuren, Basen, Alkohol und Aceton.

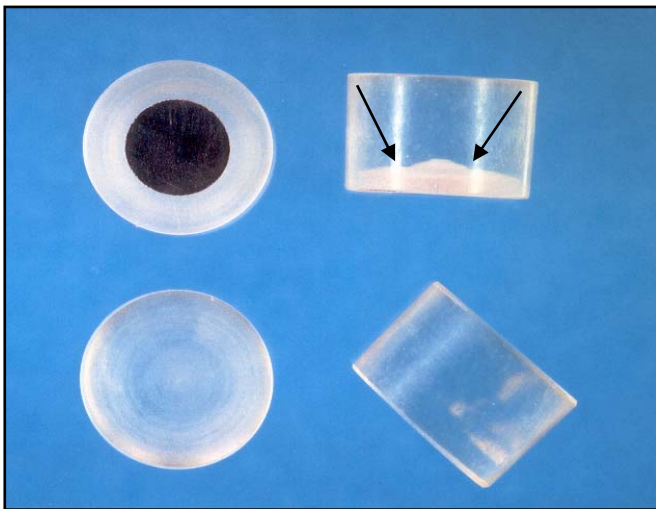


Abbildung 10: Polierter Amalgamprüfkörper, mit Bohrung versehener Prüfkörper (Pfeile), zwei Stabilisierungselemente (v.o.l.n.u.r.).

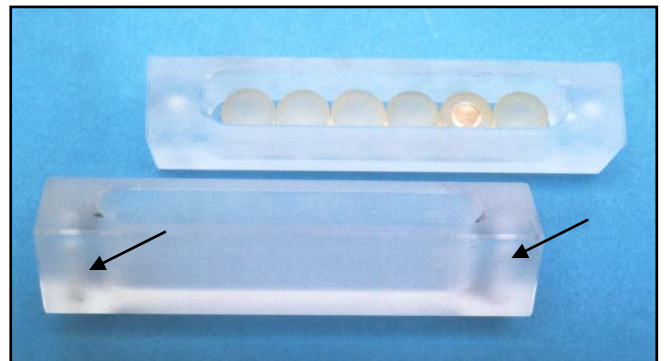


Abbildung 11: Bestückter Putzcontainer mit fünf Stabilisierungselementen und ein Amalgamprüfkörper aus gleichem Basismaterial („Speci-Fix-20“), leere Acrylglaswanne mit Einschubhilfen (Pfeile) an den Seiten zur Fixierung in der Feuchtkammer der Putzmaschine (v.o.n.u.).

### 4.3 Putzmedium

Zur Einstellung des Gemisches ist kein künstlicher Speichel notwendig (64,100), weil das Lösungsverhalten von Quecksilber in künstlichem Speichel und destilliertem Wasser gleich ist (100).

Deshalb wurde zur Abrasion der Füllung eine Zahnpastenaufschwemmung von destilliertem Wasser und Zahnpaste verwendet, die auch von FRANZ (35) bei Abriebmethoden an einer Bürstenmaschine angewandt wurde. Für die Versuche wurde ein Zahnpaste-Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 9 oder 1 : 4 unter Zimmertemperatur gewählt. Die Volumenanteile wurden mittels Einmalspritzen nach der Bestückung der Wannen gleichmäßig eingebracht. Um einen Austritt der Zahnpastenaufschwemmung aus den Wannen während des Putzvorganges zu vermeiden, aber einen ausreichend hohen Flüssigkeitsspiegel über den Proben zu garantieren, war ein Volumen von 10 ml angemessen.



## **4.4 Zahnpasten**

### **4.4.1 Beschreibung**

In dieser Studie kamen neun verschiedene Zahnpasten und ein Zahnpulver zur Anwendung, deren Abrasionswirkung als homogenes Gemisch mit destilliertem Wasser eine Quecksilberfreisetzung unterstützen soll.

Die „American Association’s Council on Dental Therapeutics“ definiert Zahnpasten als eine Zubereitungsform, die in Verbindung mit einer Zahnbürste zum Reinigen der Zähne dient (1). Hingegen beschreibt das „Working Document“ eine Zahnpaste wie folgt: Eine Zahnpaste besteht aus einer Kombination von Inhaltsstoffen, die speziell aufbereitet für die Reinigung der zugänglichen Zahnoberflächen eingesetzt werden soll. Die Zahnpaste wird in Form einer Creme oder eines Produktes mit gelartiger Transparenz geliefert. Sie stellt eine halbfeste Aufbereitung dar, die mit der Zahnbürste zusammen die Reinigung der Zähne bewirken soll. Ferner wird die Zahnpaste als Vehikel für Wirkstoffe benutzt, die der oralen Gesundheit dienen (81).

Zahnpasten sind keine Arzneimittel, sondern den Kosmetikartikeln mit detaillierter Unterlegung der Gesetzgebung zugeordnet, denn die Grenze zu den Arzneimitteln wird erst dann überschritten, wenn die Putzmittel überwiegend Krankheiten oder Beschwerden zu lindern oder zu beseitigen vermögen (141). Die Grundstoffe von Zahnpasten und Zahnpulver sind vorwiegend gleich, wobei Zahnpulver abrasiver wirken sollen. Zahnpulver unterscheiden sich von Zahncremes dadurch, daß sie weder Feuchthaltemittel noch Konservierungsmittel enthalten. Dafür kann aber der eigentliche Putzkörperanteil bis zu 90 % betragen (69). BJÖRN und LINDHE (12) dokumentierten, daß alleinig eine Zahnbürste ohne Pastenverwendung nur eine geringe Abrasionswirkung zu haben scheint. Untersuchungen zur Abrasivität von Zahnpasten nach der Methode von HOTZ (64) ergaben, daß die Abrasionswirkung auf die Inhaltsstoffe der Zahnpasten zurückzuführen ist.

### **4.4.2 Auswahl und Zusammensetzung der Zahnpasten**

In der Bundesrepublik werden von ungefähr 25 Herstellern mehr als 60 Zahnpasten angeboten. Weiter gab LANGE (81) bekannt, daß der Markt unübersichtlich und schlecht beurteilbar ist. Außerdem besteht keine Kontrolle durch zahnärztliche Berufsorganisationen.

Die individuelle Auswahl der in den Versuchen benutzten Zahnpasten erfolgte nach Indikation und der Verbrauchergruppen Erwachsene oder Kinder. Alle folgenden Zahnpasten geben als Kriterium einen speziell formulierten Anwendungsbereich an (Tabelle 7, Abbildung 12).

Tabelle 7: Auswahl der benutzten Zahnpasten mit Darlegung der Merkmale und Anwendungskriterien.

Kriterium	Merkmal	Zahnpaste
Entfernung festhaftender Beläge (Anti Belag Produkte)	hohe prozentuale Anteile eines Putzkörpers, größere Härte, Korngröße und stärkere äußere Kornstruktur	„Settima“ „Blendax Anti Belag“
Kariesprophylaxe (Universalzahncreme)	antibakterielles Wirksystem durch Triclosan und Copolymer, Natriumfluoridgehalt von 1450 ppm	„Colgate Total“
Entfernung von hartnäckigen Verfärbungen durch Kaffee, Tee oder Nikotin (Zahnweißpaste)	stark aggressive und abrasive Putzkörper wie Silikate, Kreide, Natriumlaurylsulfat oder Kalziumcarbonat	„Smile LRC Smokers“ „Dr. Best Zahnweiß“
Beeinflussung hypersensibler Zähne und Zahnhälse (Sensitivprodukte)	desensibilisierende Wirkstoffe wie Hydroxylapatit, Tripolyphosphat und Kaliumsalz, milde Putzkörper	„El-ce med Sensitive Plus“ „Oral B Sensitive“
„Amalgam-Blocker“	Minimierung oder Verhinderung von Quecksilber oder Quecksilberdampf aus Amalgamfüllungen durch Komplexbildung, Natriumbenzoat Natriummonofluorophosphat	„Original Tübinger“
Anwendung bei Kindern (Kinderzahnpaste)	zuckerfreie Aromastoffe, kindgerechter Fluoridgehalt von 0,05 %, schwache Abrasivität der Putzkörper	„Putzi“ „Blendax Blendi“

Zahnpasten sind generell Stoffgemische und setzen sich aus den Hauptbestandteilen zusammen:

- Putzkörper
- Bindemittel
- Feuchthaltemittel, Wasser
- Geschmacks- und Aromastoffe
- Tenside, oberflächenaktive Substanzen
- Konservierungsmittel
- Farbstoffe und Pigmente
- Wirkstoffe

In Zahnpasten können einzelne Schwermetalle enthalten sein, deren Anteil die in den nationalen Gesetzen und Verordnungen festgesetzten Grenzwerte nicht überschreiten darf.

Die Europäische Norm (30) gibt einen maximalen Gesamtschwermetall-Massenanteil in der Zahnpaste von 20 mg/kg an.



Abbildung 12: Überblick über die zehn verwendeten Zahnpflegeprodukte.

#### 4.4.3 Putzkörper, Abrasivität und RDA-Wert

Die Reinigungsleistung einer Zahnpaste ist durch die Verwendung eines bestimmten Putzkörpers oder eines Gemisches mehrerer Putzkörper mitbegründet. STROEMER und SCHROEDER (141) gaben ferner an, daß Putzkörper auch als Poliermittel oder Abrasivstoffe bezeichnet werden können.

Nach SCHMIDT (133) ist die Abrasion durch eine Zahnpaste von der Kristallform und der Korngröße der Putzkörper sowie von Andruck und Putzgeschwindigkeit abhängig.

Die Abrasion gibt an, wie stark der Abrieb des Dentins durch die Zahncreme ist, und wird nach der sogenannten Radiotracer-dentin-abrasion (RDA-Methode) getestet. Obwohl es für die Untersuchung der Dentinabrasion eine allgemein anerkannte Methode (von der „American Dental Association“ akzeptiert) gibt, weichen die Werte von Labor zu Labor erheblich ab. Außerdem geben Herstellerfirmen von Zahnpasten an, daß die Abrasivitätsmessung eine Relativmessung gegenüber einem Standard ist, und daß die Werte sehr stark schwanken.

Direkt vergleichen kann man eigentlich nur Messungen, die in einer Meßreihe gelaufen sind. Die tabellarische Auflistung der einzelnen RDA-Werte mit dem zugehörigen Produkt kann nur als Bereich bzw. als Tendenz in den Grenzwerten von 5 bis 250 angesehen werden (Tabelle 8).

Ein Wert für die Relative Dentinabrasion (RDA) von 0 bis 20 gilt als sehr wenig abrasiv, 20 bis 40 als wenig abrasiv, 40 bis 60 als mittel abrasiv, 60 bis 80 als stark abrasiv und über 80 als sehr stark abrasiv (79). HOTZ (64) teilte in seiner Arbeit über Abrasionswirkungen auf Dentin die Zahnpasten in drei Abrasionsgruppen ein, die er als schwach, mittel oder stark abrasiv bezeichnete, doch gab er später zu, daß eine genaue Klassifizierung der Abrasivität fehl schlug.

Laut der ISO-Norm liegt der zulässige Höchstwert des Abriebs bei einem RDA-Wert von 250. Zahnpasten mit großen RDA-Werten weisen eine hohe Abrasivität auf. Allein der RDA-Wert einer Zahnpaste kann aber noch keine sichere Aussage darüber geben, wie stark oder wie schwach die Abrasivität und die damit verbundene Quecksilberfreisetzung ist.

Um eine Aussage darüber zu machen, ob es einen kausalen Zusammenhang zwischen dem angegebenen RDA-Wert und der freigesetzten Quecksilbermenge aus dem abradierten Amalgam gibt, wurden in dieser Arbeit die beiden Parameter in Beziehung gesetzt. Es ist zu erwähnen, daß verschiedene Methoden der Messung der Abrasivität bekannt sind, sie aber wegen der Unterschiedlichkeit der Meßergebnisse untereinander nicht vergleichbar. Da als die aussagekräftigste Meßmethode die Bestimmung des Abriebs von radioaktiven Dentin gilt, wurde dieses empfohlene Verfahren von UMBACH (147) genutzt, und der RDA-Wert der jeweiligen Zahnpaste angegeben. Barbakow et al. (5) untersuchten die Abrasion von Zahnpasten u.a. am Dentin und bekräftigten, daß die radioaktive Dentinabrasion und die Profilometriemessung die am häufigsten angewandten Testmethoden sind. In einigen vergleichbaren Studien konnte festgestellt werden, daß die RDA-Methode genauere Ergebnisse liefert als die Profilometrie (56).

Tabelle 8: Auflistung der in der vorliegenden Studie verwendeten Pflegeprodukte mit Angabe des RDA-Bereiches.

<b>Zahnpflegeprodukt</b>	<b>RDA-Wert</b>
„Smile LRC Smokers Zahnpulver“ (LRC LI Group)	192 - > 250
„Dr. Best Zahnweiß“ (SmithKline Beecham)	180 - 200
„Settima“ (SmithKline Beecham)	180 - 200
„Blendax Anti Belag“ (Procter & Gamble GmbH)	100 - 183
„Colgate Total“ (Colgate-Palmolive GmbH)	75 - 82
„Putzi“ (Dental-Kosmetik GmbH, HighDent)	65 - 70
„El-ce med Sensitive Plus“ (Dental-Kosmetik GmbH, HighDent)	65
„Blendax Blendi“ (Procter & Gamble GmbH)	37 - 50
„Oral B Sensitive“ (Oral-B Laboratories)	30 - 35
„Original Tübinger“ (WEMA Umweltforschung GmbH)	< 5

#### 4.5 Amalgam und Amalgamator

In dieser Studie wurden Abrasionsversuche an zwei Amalgamlegierungen durchgeführt (Abbildung 13). Überwiegend kam es zum Gebrauch des Non-Gamma-2 Amalgams (gemischtes kupferreiches Amalgam) „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ (Vivadent Ets, Schaan/Lichtenstein). „Amalcap“ ist ein sphärisches Silber-Amalgam in selbstaktivierenden Kapseln (Größe 3) mit der in der Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzung.

Das Amalgam entsteht durch Vermischen der etwa gleichen Gewichtsanteile Legierungspulver und Quecksilber (1 : 1,1) zu einer plastischen Masse mit dem Universalkapselmischgerät „ESPE-CapMix“ (ESPE Dental AG Seefeld, Deutschland) mit hohem Anzugsdrehmoment und Mischfrequenz von ca. 4300 U/min. Die Mischzeit für die Kapsel lag im Bereich von 10 Sekunden.

Tabelle 9: Zusammensetzung von „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ (Vivadent Ets, Schaan/Lichtenstein) in der dosierten Amalcapkapsel der Größe 3.

Pulver	Gewichtsanteile in mg und Prozent
Silber elementar	624 mg / 70 %
Zinn elementar	160 mg / 18 %
Kupfer elementar	106 mg / 12 %
Flüssigkeit	
Quecksilber elementar	900 mg / 50 %

Elektrisch betriebene Amalgamatoren sind Geräte, die in erster Linie zum Mischen (Trituration) von Amalgam-Legierungen und Quecksilber für die Herstellung zahnärztlicher Amalgame verwendet werden (28). Die Darreichungsform der hier verwendeten 2 Amalgamlegierungen unterscheidet sich. Einerseits wurde „Amalcap“ in Kapselform mit dem o.g. Kapselmischgerät angemischt (Abbildung 15), andererseits liegt „Dentargam“ in Pulverform vor und wurde in einem Dosier- und Mischgerät dosiert und trituriert.

In einem Teil der Versuche wurde das Amalgam aus „Dentargam“ (VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Freiberg; Charge Nr. 22 0579) mit Vorhandensein einer Gamma-2-Phase benutzt. Zur maschinellen Trituration wurden die vordosierte Amalgamfeilung und Quecksilber in die Vorratsbehälter für Alloy und Quecksilber des elektrisch angetriebenen Mischgerätes „DMG 410“ (VEB Dentalfabrik, Treffurt) eingebracht (Abbildung 14). Über einen Dosierhebel wurde bei diesem Gerät die adäquate Menge beider Ausgangsmaterialien für eine dreiflächige Füllung dosiert, in die Mischkapsel abgegeben und angemischt. Nach Vorschrift des Herstellers wurde ein Dosierverhältnis von Quecksilber und Legierung = 1,1 : 1 gewählt. Dieses relativ feuchte Anmischverhältnis verbessert die Belastbarkeit einer Amalgamfüllung gegenüber einem trockenen Verhältnis (Hg : Feilung = 0,9 : 1). Bei geringen Stopfdrücken läßt sich eine porenarme Füllung herstellen (21).

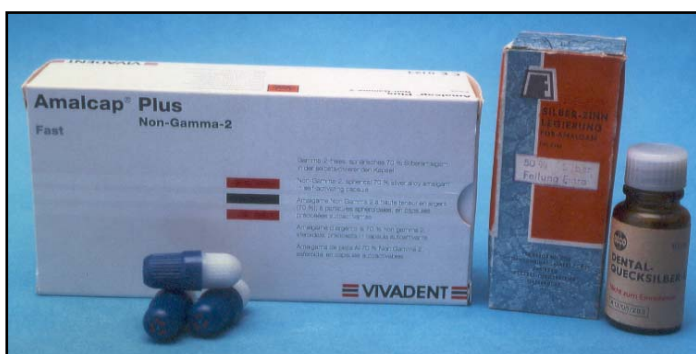


Abbildung 13: Bestandteile der Systeme „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ (schnellhärtend) und „Dentargam“ (normalhärtend).

Das normalhärtende „Dentargam“ ist eine Silber-Zinn-Legierung (68 % Silberanteil) und einem primären Quecksilberanteil von ca. 54,5 % des Gemisches Legierung : Quecksilber. Die Triturationszeit dauerte 18 s, bis eine glänzende, glatte, plastische knet- und verdichtbare Amalgampaste entstand.



Abbildung 14: Darstellung des Amalgamanmischgerätes „DMG 410“ zum Dosieren und Triturieren von Legierung und Quecksilber.



Abbildung 15: „Espe-CAPMIX“-Dentomat bzw. Vibrator zum Anmischen von Kapseln. Alloy und Quecksilber liegen getrennt in einer aktivierbaren Kapsel vor (Pfeil).

## 4.6 Messung des Quecksilbers

### 4.6.1 Methodenaufführung zur Quecksilberbestimmung in einer Flüssigkeit

Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus wässrigen Lösungen durch ein flammenloses atomares Absorptionsverfahren ist eines der wichtigsten, selektivsten und empfindlichsten Verfahren in der anorganischen Analytik geworden, das heute bereits für die Bestimmung von über 60 Elementen einschließlich des Elementes Quecksilber angewandt werden kann (15). Die Spektrophotometrie gilt als das Standardverfahren zur quantitativen Quecksilberanalytik (150).

Vorgehensweisen zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers, z.B. das von STOCK und LUX (139) 1931 beschriebene Vorgehen, die Methode nach BRANDENBERGER und BADER (15), die Arbeitsweise von DILL (25) oder die Quecksilberuntersuchungen mit Hilfe der Atomabsorption von DIEHL (24) sind Alternativen der Quecksilberanalyse. Auf Grund vergleichbarer Studien an der Universität in Jena, die im wesentlichen der Ermittlung von Quecksilber in Urin, Blut oder Speichel nachgehen, wurde diese neuere gebräuchliche Methode nach GUA und BAASNER (45) angewandt.



#### 4.6.2 Beschreibung und Fehlerangabe

Zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im aufgefangenen Putzslurry nach jedem Abrasionsversuch aus in vitro gestopften Amalgamfüllungen mittels der flammenlosen Atomabsorptionsspektrophotometrie wurden jeweils 1 ml Putzslurry aufgearbeitet.

Das Fließinjektions-AAS-System beschreibt ein modular aufgebautes softwaregesteuertes Spektrometer mit einem integrierten Fließinjektionsmodul des Flow-Injection-Analysis-Systems (FIAS) der FIMS-Baureihe zur Quecksilber-Messung (Tabelle 10). Bei diesem Verfahren wird ein Oxidationsreagenz eingesetzt. Kaliumpermanganat wurde in einer Konzentration von 80 g/l im Meßschritt on-line hinzu gegeben, um den gesamten Quecksilbergehalt direkt bestimmen zu können. Ein Probengeber AS-90 zusammen mit dem Perkin-Elmer Fließinjektionssystem dient der Probenvorbereitung bzw. Probenzuführung. Zur Detektion wurde ein Perkin-Elmer 2100-AA-Spektrometer benutzt (116). Nach jeder Messung wurde das Gerät mit destilliertem Wasser ausreichend gespült. Leerwertbestimmungen, die dreimal täglich angesetzt wurden, ergaben keine meßbaren Quecksilberrückstände.

Das benutzte Atomabsorptionsgerät „Perkin-Elmer-Fließinjektions-Quecksilbersystem“ (Firma Perkin-Elmer GmbH Überlingen, Deutschland) besitzt eine große Meßgenauigkeit im Mikrogramm ( $=10^{-6}$  g)- und Nanogramm ( $=10^{-9}$  g)- Bereich. Die untere analytische Nachweisgrenze für Quecksilber liegt bei 0,1 ng/ml.

Tabelle 10: Allgemeine technische Daten der FIMS-Baureihe (Flow-Injection-Mercury System).

Gerätesteuerung	PC-Software unter MS Windows®
Meßprinzip	Atomabsorptionsspektrometer
Strahlungsquelle	Quecksilber-Niederdrucklampe
Detektor	Photozelle mit max. Empfindlichkeit bei 254 nm
Probenraum	beheizte Küvette mit Quarzfenstern, 260 mm optische Weglänge
zulässige Umgebungstemperatur	15 - 35 °C
zulässige Luftfeuchtigkeit	10 bis 75 % relative Feuchte ohne Kondensation
Stromversorgung	115 V oder 230 V

Das Verfahren zur quantitativen Quecksilberbestimmung aus den Putzflüssigkeiten birgt Fehlerquellen hinsichtlich des Aufstellungsortes der Meßvorrichtung und des Meßbetriebes in sich. Bei der Messung des Quecksilbergehaltes muß die Adsorption an den Gefäßwänden der Putzcontainer, Kunststoffformen und Transportbehältern beachtet werden (134), da laut OKABE (111) bis zu 50 % des gesamt freigesetzten Quecksilber adsorbiert werden.

Um möglichst eine störungsfreie Messung zu gewährleisten und infolgedessen minimale Meßungenauigkeiten zu erzielen, waren nachfolgende Bedingungen im Meßraum und Versuchsaufbau erfüllt:

- kein Staub, Rauch und korrosive Dämpfe
- stabile, ebene Arbeitsfläche, frei von Vibrationen
- ungehinderte Luftzirkulation
- relative Luftfeuchtigkeit: 10 bis 75 % ohne Kondensation
- geschützt vor direkter Sonneneinstrahlung
- keine Dämpfe, die bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbieren, z.B.: Kohlenwasserstoffe, Aceton, Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Zigarettenrauch
- kurze Verbindungsschläuche
- Prüfung der neu angesetzten Reagenzien auf den Blindwert (Reinigung des Gerätes)

#### **4.7 Profilometrie der Amalgamoberflächen**

Bei der Oberflächenprofilometrie, die in der britischen Spezifikation für Zahnpasten beschrieben ist, wird eine plangeschliffene Oberfläche mit Paste gebürstet und anschließend mit einem Meßgerät abgetastet. Die mittlere Rillentiefe wird aus der abgetragenen Materialmenge errechnet (147).

##### **4.7.1 Beschreibung der Profilzeichnung**

Zur Beschreibung der Oberflächenqualität der Amalgamkörper diene die UBM-Meßtechnik (UBM-Meßtechnik GmbH Ettlingen, Deutschland), die eine Prüfkörperoberfläche meßtechnisch erfaßt und ein annähernd gleiches Abbild vom Original verschafft (Abbildung 16). Die geometrischen Darstellungen in Form von Linien und Flächen dienen der quantitativen Aufzeichnung der Rauheiten. Die Analyse des Profils bezieht den arithmetischen Mittenrauhwert  $R_a$  und die maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  ein. Das deutsche Institut für Normung bezeichnet den Mittenrauhwert als eine gedanklich konstruierte mittlere Linie, die parallel zur allgemeinen Richtung eines ertasteten Profils verläuft und dieses so teilt, daß die Summen der werkstoffgefüllten Flächen über ihr und der werkstofffreien Flächen unter ihr gleich sind (23). Der Mittenrauhwert  $R_a$  beschreibt einen Parameter des Rauheitsprofils, der aus fünf Einzelmeßstrecken berechnet wird (109).  $R_{max}$  ist die maximale Entfernung zweier Spitzen oder zweier Täler in vertikaler Richtung. Die Werte sind immer positiv, da negative Abstände nicht sinnvoll sind.



### 4.7.2 Vorgehensweise

Die Amalgamoberfläche wurde mit einem berührungslos abtastenden Gerät erfasst. Zur visuellen Begutachtung und um einen Einblick in die Eigenschaften der Oberflächen zu gewinnen, wurden Linien- und Flächendarstellungen gewählt. Ein Laser rastet senkrecht zur Oberfläche bei der Linienmessung eine Meßstrecke von 1 mm ab. Um bei der Flächendarstellung ein dreidimensionales Bild zu erhalten, wurde ebenfalls 1 mm für die x- und y-Achse als Streckenmaß festgelegt. Die Skalierungen der Rauheitsprofile wurden im geeigneten Maßstab dargestellt; die Werte liegen im Mikrometerbereich. Unterschiede bezüglich der Anzahl der Bildpunkte waren notwendig, damit eine deutliche Wiedergabe der Oberflächenstruktur gewahrt wurde. Die Linienmessung forderte 500 Punkte/mm; die Flächenmessung 25 Punkte/0,5 mm. Das Profil wurde zwecks besserer Übersichtlichkeit auf eine mittlere Linie bezogen, die bei der Liniendarstellung mit der x-Achse zusammenfällt (72). Die elektronische Rechanlage ermittelte letztendlich aus den zugehörigen Profilen die oben definierten Rauheitsmeßgrößen ( $R_a$  und  $R_{max}$ ).

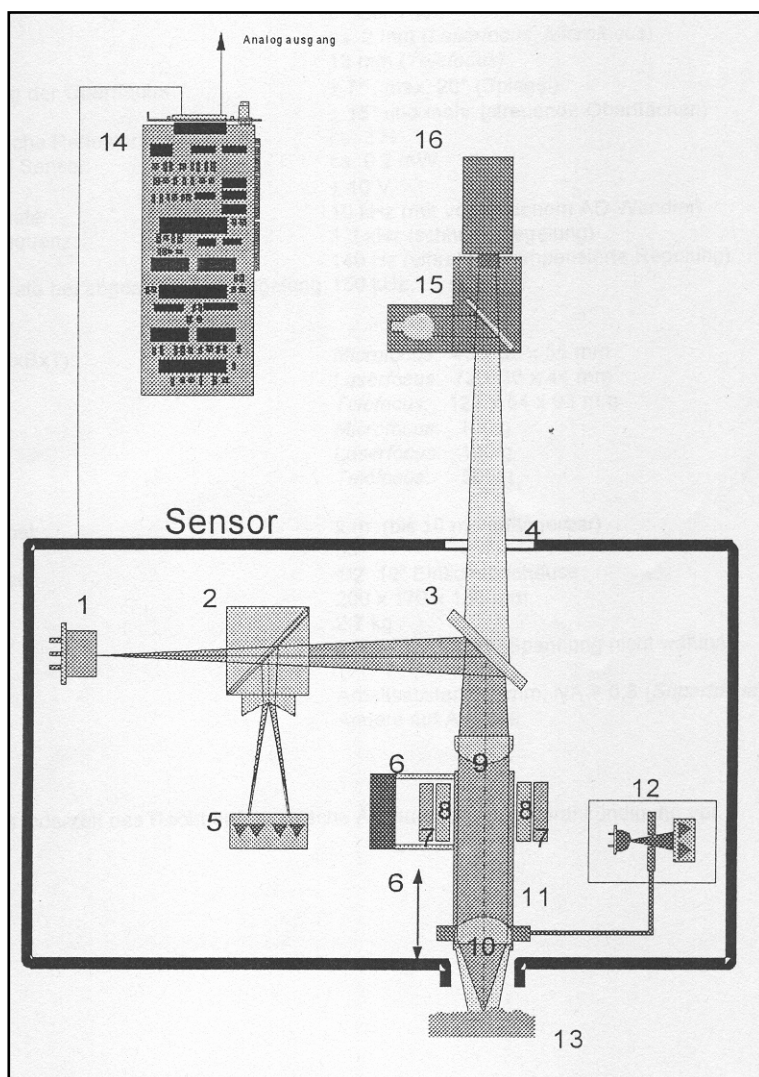


Abbildung 16: Übersicht über das Microfocus-Meßsystem des UBM-Gerätes mit Auflistung der Technischen Daten:

1. Laserdiode
2. Prisma mit Teilerspiegel
3. Teilerspiegel
4. Fenster
5. Fotodioden
6. Blattfedern
7. Spule
8. Magnet
9. Kollimatorlinse
10. Objektiv
11. Tubus
12. Lichtschrankenmeßsystem
13. Meßobjekt
14. PC-Karte
15. Mikroskop mit Beleuchtung
16. CCD-Kamera

Meßbereich:  $\pm 500 \mu\text{m}$  und  $\pm 50 \mu\text{m}$   
 Auflösung:  $< 0,01 \%$  vom Meßbereich  
 Meßfleckgröße:  $1 \mu\text{m}$   
 Arbeitsabstand:  $2 \text{ mm}$   
 Maximale Abtastrate:  $10 \text{ kHz}$   
 Maximale Meßfrequenz:  $40 \text{ Hz}$   
 Minimal erforderliche Reflexion:  $2 \%$

## 4.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie bietet neben der flächenhaft darstellenden Profilometrie einen realistischen Eindruck von der unregelmäßigen Struktur der Amalgamoberfläche. Mit Hilfe des „Cambridge Instruments“ mit der Gerätebezeichnung Stereoscan 260 (Leica Vertrieb GmbH, Großbritannien) konnten Schwarz/Weiß Aufnahmen hergestellt werden.

Die Beurteilung der Amalgamoberflächen vor und unmittelbar nach dem Putzen erfolgte standardisiert, um Vergleiche anstellen zu können. Der Maßstab wurde bei 100 Mikrometer fixiert, wobei eine optimale Bilddarstellung eine 370 bis 400fache Vergrößerung erforderte. Die Aufnahmen dienten der besseren Interpretation der in Zahlen ausgedrückten Rauheitswerte der vorangegangenen Profilometrie.

## 4.9 Versuchsablauf

Um ein eventuelles Vorhandensein von Quecksilber oder einer anderen, bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbierenden Substanz festzustellen, wurden die Reagenzien und Materialien daraufhin nach einer 24stündigen Inkubation in destilliertem Wasser kontrolliert. Diese Blindwertuntersuchung und die anschließende Quecksilbermessung während des erforderlichen Reinigungsprozesses gaben wichtige Vorkenntnisse für die darauffolgenden Putzversuche mit Beteiligung des Amalgams.

Es fanden Abrasionsversuche an Epoxidharzkörpern und Amalgamprüfkörpern unter Standardbedingungen statt. Die Versuche richteten sich nach den Zielstellungen der Untersuchungen. Vollends wurden 12 Putzversuche mit entsprechenden Parameterveränderungen durchgeführt:

1. Abrasionsversuche ohne Amalgamverwendung zur Feststellung:  
Sind die Prüfkörper frei von Verunreinigungen an Quecksilber?
2. Bürstenstrichanzahl – 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2500 und 4000
3. Auflage – 50 g, 100 g, 150 g und 200 g
4. Putzfrequenz – 0,5 Hz, 1,0 Hz, 1,5 Hz und 2,0 Hz
5. Dauer der Prüfkörperverwendung und Putzwiederholung – 1. Tag, 2. Tag, 3. Tag und 4. Tag
6. Verhältnis zwischen Zahnpaste und destilliertem Wasser – 1 : 4 und 1 : 9
7. Auflage, destilliertes Wasser als Putzmedium – Zahnbürstenkopf + Hebel = 17,62 g und 100 g
8. Oberflächenbearbeitung der Amalgamfüllung – unpoliert (brüniert), finiert und poliert
9. Amalgamlegierung – Gamma-2-haltig und Gamma-2-frei
10. Borstenhärte der Zahnbürste – weich und mittelhart
11. Lagerungsdauer der Prüfkörper – 1 Tag und 10 Tage
12. Art der Zahnpaste – 10 Zahnpasten mit unterschiedlicher Abrasivität (Tabelle 8, Abbildung 12)

Aufgrund der vergleichenden Darstellung wurde jeder Versuch in mehrere Meßreihen unterteilt. Der erste Teil dieser Arbeit bezog sich auf das Putzmaschinensystem mit seinen veränderbaren Variablen.

Hingegen war der zweite Teil der Überprüfung von 10 Zahnpasten mit unterschiedlicher Abrasivität und ihres Einflusses auf die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamprüfkörpern gewidmet.

Die Einhaltung der Standardbedingungen trug dazu bei, realistische miteinander vergleichbare Endergebnisse ohne vermeidbare Störfaktoren zu erzielen. Eine immer wiederkehrende zeitliche Abfolge von Arbeitsschritten bis hin zum eigentlichen Putzvorgang wurde eingehalten.

- Gießen der Epoxidharzprüfkörper und Ausbettung nach 24 Stunden
- Formherstellung und Kavitätenpräparation
- Applikation des Amalgams und Nachbearbeitung der Oberfläche
- 24 Stunden Aufbewahrung der gestopften Proben in feuchter Umgebung im Brutschrank bei 37 °C
- Oberflächenbearbeitung
- Quecksilberrückstandseseitigung und Säuberung der Prüfkörper und Stabilisierungselemente
- Einlegen der fünf Stabilisierungselemente in den Putzcontainer
- Plazieren des Amalgamprüfkörpers an Position Nr. „2“
- Einschieben der nummerierten bestückten sechs Putzcontainer in die Feuchthaltekammer
- Abmessung der Volumenanteile von Zahnpaste und Aqua dest.
- Herstellung einer homogenen Zahnpastenaufschwemmung (Putzmedium)
- langsames Übergießen der Prüfkörper mit 10 ml Flüssigkeit pro Putzcontainer
- Einklemmen der Bürstenköpfe in die Schraubvorrichtung und Auflage auf die Prüfkörper
- Parametereinstellung an der startbereiten Putzmaschine und Abdeckung der Putzkammer
- Durchführung einer Versuchsreihe
- separate Entnahme der Putzcontainer
- Abgießen der gesamten Putzflüssigkeit in einen verschließbaren Transportbehälter (die Beschriftung entspricht der Wannenummerierung und Prüfkörperbezeichnung)
- eventuelle Aufbewahrung der Prüfkörper unter den oben angegebenen Bedingungen
- Wartung und Reinigung der Putzmaschine, Wannen, Stabilisierungselemente und Bürstenköpfe u.a. im Bad des Ultraschallgerätes (Abbildung 17)
- Messung der Quecksilberfreisetzung mit Hilfe des Atomabsorptionsspektrometers

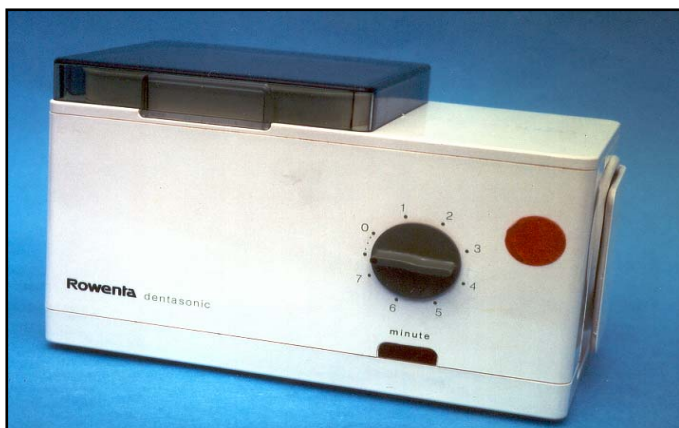


Abbildung 17: Ultraschallgerät zur Quecksilberrückstandseseitigung der Arbeitsmaterialien (Stabilisierungselemente, Prüfkörper, Zahnbürstenköpfe, Putzcontainer, Klemmstückschrauben, und Zahnbürstenklemmstücke) bei 7 min Laufzeit, 40 kHz und 21 °C Wassertemperatur.

## 4.10 Statistische Auswertung der Meßergebnisse

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Programm SPSS 10.0. und Excel 97 unter MS Windows®.

Entsprechend der sechs Putzcontainer des Putzautomaten konnten maximal sechs Meßwerte pro Meßreihe und Versuchsablauf ermittelt werden. Aufgrund der wenigen Daten und des Vorkommens von Ausreißern und Extremwerten sowie der in einigen Meßserien vorliegenden schiefen Verteilungen wurde zur Beschreibung der Stichprobe der Median gewählt. Er stellt sich als robust bzw. unempfindlich gegenüber Abweichungen dar.

Die Angabe der 25 %- und 75 % Perzentile in die jeweilige Datentabelle eines Putzversuches grenzte den Streubereich der Ergebnisse einer Meßreihe einerseits ein, andererseits umschreibt die Perzentilberechnung den Bereich genauer, da „unwichtige“ Werte vernachlässigt wurden. Alle Meßergebnisse innerhalb eines Versuches konnten einer Signifikanzprüfung unterzogen werden. Die Auswertung erfolgte nach einer Rangtransformation mit Hilfe des Mann-Whitney Testes (U-Test) für zwei unverbundene Stichproben sowie des Kruskal-Wallis Testes (H-Test) zur einfaktoriellen Varianzanalyse für mehr als zwei unabhängige Stichproben. Die statistische Absicherung erfolgte immer zweiseitig. „Statistisch signifikant“ bedeutete eine Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p < 0,05$  (Überschreitungswahrscheinlichkeit).

Ein Nachweis für eine Normalverteilung der Daten wurde aufgrund extrem kleiner Stichproben, die falsche Ergebnisse liefern würden, nicht vorgenommen.

Je Putzversuch empfahl sich eine graphische Aufzeichnung mittels Säulendiagramm zur Veranschaulichung der medianen Quecksilberfreisetzung im unmittelbaren Vergleich. Um Zusammenhänge zwischen einer zufälligen Variablen (z.B. Quecksilberfreisetzung) und einer gegebenen nicht zufälligen Variablen (z.B. RDA-Wert) besser zu verdeutlichen, wurde das Streudiagramm gewählt. Mit Unterstützung dieser Darstellung konnte eine Regressionsanalyse durchgeführt werden, die ausschließlich die Vorhersage des Wertes eines Merkmals aus anderen zum Ziel hat. Die gleichzeitige Einzeichnung der Regressionsgeraden durch die Punktwolke beschrieb die Lage der ermittelten Werte und somit den Schwerpunkt der Daten. Sie gab Aufschluß über die Beziehung zwischen den Merkmalen (z.B. zwischen Bürstenstrichanzahl und Quecksilberfreisetzung). Ein linearer Zusammenhang konnte damit nicht bewiesen werden. Die Regressionsgerade und die jeweils angegebene Regressionsgleichung besaßen Bedeutung für eine Prognose nicht gemessener Werte im Beobachtungsbereich. Zusätzlich wurde das Bestimmtheitsmaß errechnet ( $r^2$ ), das die Variabilität der Quecksilberfreisetzung durch das andere Merkmal (z.B. Auflage) bestimmt. Je größer  $r^2$  war, desto besser paßten sich die Meßergebnisse der Regressionsgeraden an und waren als Maß für die Schärfe der dargestellten Abhängigkeit aufzufassen. (51,87,146)

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Vorversuche

#### 5.1.1 Blindwerte der Reagenzien und der verwendeten Materialien

Die abnehmbaren Teile der Putzmaschine und sonstigen Details der Versuchsanordnung (Putzcontainer für die Aufnahme der Putzkörper, Zahnbürstenhalter, Zahnbürstenklemmstücke, Klemmstückschrauben, Epoxidharzprüfkörper, Gewichte und die Zahnbürstenköpfe), die verschiedenen Zahnpasten sowie das angewandte destillierte Wasser wurden für 24 Stunden inkubiert, um ein eventuelles Vorhandensein von Quecksilber festzustellen. Die nachfolgenden Messungen ergaben Quecksilberfreiheit bzw. Werte unter der Nachweisgrenze.

Als Prüfkörpermaterial und Grundstoff für die Stabilisierungselemente standen zwei Kunstharze zur Auswahl, deren Zusammensetzung der Epoxidkomponenten sich voneinander wenig unterscheiden. Die Epoxidsysteme „Spezi-Fix-20“ (Struers, Copenhagen Denmark) und „Epofix-HQ“ (Struers, Copenhagen Denmark) sind Einbettmittel für unterschiedliche Anwendungsgebiete.

Die Vorversuche zur Prüfung von Quecksilberanteilen in den Kunstharzen „Spezi-Fix-20“ und „Epofix-HQ“ wurden unter Ausschluß von Amalgam durchgeführt. Zur Ermittlung des geeigneten Prüfkörpermaterials wurden die 30 Stabilisierungselemente und die 6 mit Bohrlöchern versehenen Prüfkörper in die 6 Acrylglaswannen der Putzmaschine eingelegt. Die bestückten Wannen wurden jeweils im ersten Versuchsabschnitt mit 10 ml destilliertem Wassers übergossen. Anschließend fanden die Putzversuche mit den Einbettungsmaterialien „Spezi-Fix-20“ und „Epofix-HQ“ statt. Um die Abrasivität des Putzmediums zu erhöhen, wurde im zweiten Versuch ein Gemisch von Zahnpaste und Aqua dest. hergestellt. Analog zum vorangegangenen Versuch konnten die gleichen Volumenanteile von 10 ml über die Kunstharzkörper eingebracht werden.

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung aus den Einbettmaterialien fanden unter folgenden Putzbedingungen statt:

konstant: 10 ml Flüssigkeit

variabel: Kunstharz

1000 Bürstenstriche

2 Hz Putzfrequenz

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

100 g Auflage

Zahnpaste „Settima“

Tabelle 11: Quecksilberwerte in ng/ml in der Abrasionslösung nach dem Putzversuch mit „Epofix-HQ“.

Datentabelle unter Verwendung des Prüfkörpermaterials "Epofix-HQ"						
Putzversuch mit destilliertem Wasser	0,70	2,69	0,70	0,70	0,70	0,70
Putzversuch mit einem Gemisch Zahnpaste : destilliertes Wasser = 1 : 9	1,34	1,68	1,34	1,69	1,34	1,34
Nummer der Prüfkörper und Stabilisierungselemente	1	2	3	4	5	6

Es zeigten sich Unterschiede der Quecksilberfreisetzung aus den geprüften Kunstharzen und in Abhängigkeit vom Putzmedium. Aus dem Vorläufermaterial „Epofix-HQ“ wurden nach dem Putzen mit Wasser und in höherem Maße beim Putzen mit einem Gemisch Zahnpaste/destilliertes Wasser (1 : 9) Quecksilberspuren freigesetzt (Tabelle 11).

Mittels atomabsorptionsspektrographischer Untersuchungen wurde im Vergleich dazu kein Quecksilber unter identischen Versuchsbedingungen aus dem Epoxidharz „Spezi-Fix-20“ freigesetzt. Die Quecksilberabgabe befand sich unter der Nachweisgrenze von 0,1 ng Hg/ml.

Bei allen anschließenden Versuchen, bei denen die Freisetzung von Quecksilber durch Putzabrasion von in vitro gestopften Amalgamfüllungen gemessen wurde, fand aufgrund der Quecksilberfreiheit das Material „Spezi-Fix-20“ für die Prüfkörperhalterungen und die Stabilisierungselemente Verwendung.

### 5.1.2 Quecksilbermessung innerhalb des Reinigungsprozesses

Nach Versuchsende und Entfernung der Abrasionsgemische wurden die Putzcontainer und die zylindrischen Kunststoffkörper umgehend einem Reinigungsprozeß unterzogen, der drei Vorgänge einschloß. Die Amalgamprüfkörper und die Stabilisierungselemente wurden gesondert aus den Containern entnommen.

Im ersten Schritt der Reinigung wurden die Putzcontainer bis zum oberen Rand mit destilliertem Wasser gefüllt. Eine Acrylglaswanne konnte maximal 15 ml Flüssigkeit fassen. Ebenfalls lagen die 30 Stabilisierungselemente in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Glasbehälter. Die Spülflüssigkeiten wurden nach 1 h aufgefangen und auf den Quecksilbergehalt hin geprüft.

Zur Reinigung von zahnärztlichen prothetischen Arbeiten eignet sich das Ultraschallgerät „Rowenta Dentasonic“ (Rowenta Werke GmbH, Offenbach/Erbach). Der zweite Reinigungsvorgang stellte eine Säuberung der Kunststoffelemente auf der Basis des Kavitationseffektes dar. Bei einer Arbeitsfrequenz von 40 kHz wurden die Materialien für 7 min in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 21 °C gereinigt. Im letzten Vorgang wurden die Container und Prüfkörper im Spülautomaten „ÖKO-LAVAMAT 72600 update“ (AEG Hausgeräte GmbH, Nürnberg) bei einer Wassertemperatur von ca. 65 °C für 1,5 h einer Reinigung unterzogen. Während des Spülens unterstützte eine Reinigungstablette „Calgonit“ (Benckiser Deutschland GmbH, Ludwigshafen) den Vorgang.

Nach jeder Beendigung der Reinigung im Ultraschallbad und dem Säuberungsvorgang im Spülautomaten wurden die Kunststoffmaterialien, wie im ersten Schritt beschrieben, mit Aqua dest. für 1 h gewässert. Danach wurde der Quecksilbergehalt im Spülwasser gemessen.

Tabelle 12: Quecksilberwerte in ng/ml nach der Reinigung mit destilliertem Wasser, im Ultraschallbad und im Spülautomaten.

Reinigungsprozeß	Datentabelle					
Reinigung mit destilliertem Wasser 1 h, 21 °C	2,56	3,77	3,00	5,51	3,36	3,49
Reinigung im Ultraschallbad 7 min, 40 kHz, 21 °C	1,48	1,48	2,01	1,75	1,75	1,75
Reinigung im Spülautomaten 1,5 h, 65 °C mit Calgonit	Quecksilberwerte liegen unter der Nachweisgrenze von 0,1 ng/ml					
Nummer des Putzcontainers mit den Stabilisierungselementen	1	2	3	4	5	6

Der gesamte Studienablauf wurde in 12 unterschiedliche Versuchskategorien eingeteilt, die 44 Reinigungsprozesse erforderten. In der Tabelle 12 ist ein Beispiel für einen Reinigungsprozess angegeben, der nach Beendigung eines Putzversuches durchgeführt wurde. Auf der Grundlage der unter 5.2.1.1.1 aufgeführten Versuchsbedingungen bei einer Bürstenstrichanzahl von 4000 erfolgte die anschließende Quecksilberrückstandseseitigung.

Jenes Beispiel ist deshalb repräsentativ, weil im Abrasionsgemisch die höchsten Quecksilberwerte (672,92 bis 698,07 ng/ml) gefunden wurden und die Möglichkeit der Quecksilberadsorption an den Kunststoffwänden entsprechend groß ist. Die Tabelle 12 zeigt die Meßergebnisse in bezug auf Quecksilber, die nach dem jeweiligen Reinigungsvorgang und anschließender Inkubation der Kunststoffelemente für 1 h in destilliertem Wasser nachgewiesen wurden.

Nach dem ersten Reinigungsvorgang mit destilliertem Wasser wurden noch Werte zwischen 2,56 und 5,51 ng/ml Quecksilber gefunden. Die Konzentrationen verdeutlichen eine Quecksilberbelastung der Arbeitsmaterialien. Die Ergebnisse nach Ultraschallbadreinigung zeigten eine deutliche Verringerung der Quecksilberabgabe in die Spüllösung. Nach der AutomatenSpülung wurden keine Verunreinigungen in der Lösung mehr festgestellt.

Die Reinigung erfolgte nach jedem Putzversuch immer in gleicher zeitlicher Reihenfolge. Eine Quecksilbermessung von Rückständen durch die Abrasion auf der Amalgamoberfläche war nicht regelmäßig möglich. In der Regel wurden Quecksilberwerte von 2 bis 4 ng/ml nachgewiesen, in Ausnahmefällen wurden nach der Reinigung im Ultraschallbad Leerwerte gemessen (keine tabellarische Auflistung). In allen Fällen ließ sich Quecksilber nach dem ersten Reinigungsschritt mit destilliertem Wasser nachweisen. Die Quecksilberkonzentrationen nahmen im Verlauf der Säuberungsschritte ab.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, daß während der Putzversuche geringe Adsorptionen von Quecksilber an den Kunststoffwänden der Materialien stattfanden.

Die Quecksilbermessung innerhalb des Reinigungsprozesses beweist keine Quecksilberfreiheit der Materialien nach Abschluß der Automatenreinigung, lediglich in den Spüllösungen befinden sich keine Quecksilberanteile. Diese Erkenntnis wurde auf alle Putzversuche übertragen und die Quecksilberfreiheit der Lösungen mit einer erfolgreichen Quecksilberbeseitigung an den Arbeitsmaterialien gleichgesetzt.

## 5.2 Hauptversuche

### 5.2.1 Putzstudien mit dem Einsatz von Amalgamprüfkörpern unter Verwendung von Zahnpaste und destilliertem Wasser als Putzmedium

#### 5.2.1.1 Parameterveränderung der Putzmaschine

##### 5.2.1.1.1 Variable Anzahl der Bürstenstriche

Tabelle 13: Quecksilberwerte in  $\text{ng/mm}^2$  bei aufsteigender Bürstenstrichanzahl (Einzelwerte, Median und Perzentile).

Bürstenstrichanzahl	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
500	11,77	13,65	12,84	15,79	11,52	12,04	12,44	11,72	14,18
750	25,05	27,83	23,54	24,35	21,14	22,48	23,95	22,14	25,82
1000	34,10	29,70	35,32	31,23	29,70	31,17	31,20	29,70	34,40
1250	31,84	34,78	32,91	41,47	35,85	33,18	33,98	32,71	35,85
1500	46,02	44,42	48,16	46,56	42,54	48,16	46,29	44,42	48,16
2500	94,18	81,34	85,62	90,97	86,69	83,52	86,16	83,52	90,97
4000	133,78	134,85	136,46	138,78	133,78	133,78	134,32	133,78	136,46
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung wurden unter folgenden Putzbedingungen vorgenommen:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Anzahl der Bürstenstriche

2 Hz Putzfrequenz

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

100 g Auflage

polierte Amalgamfüllung

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)



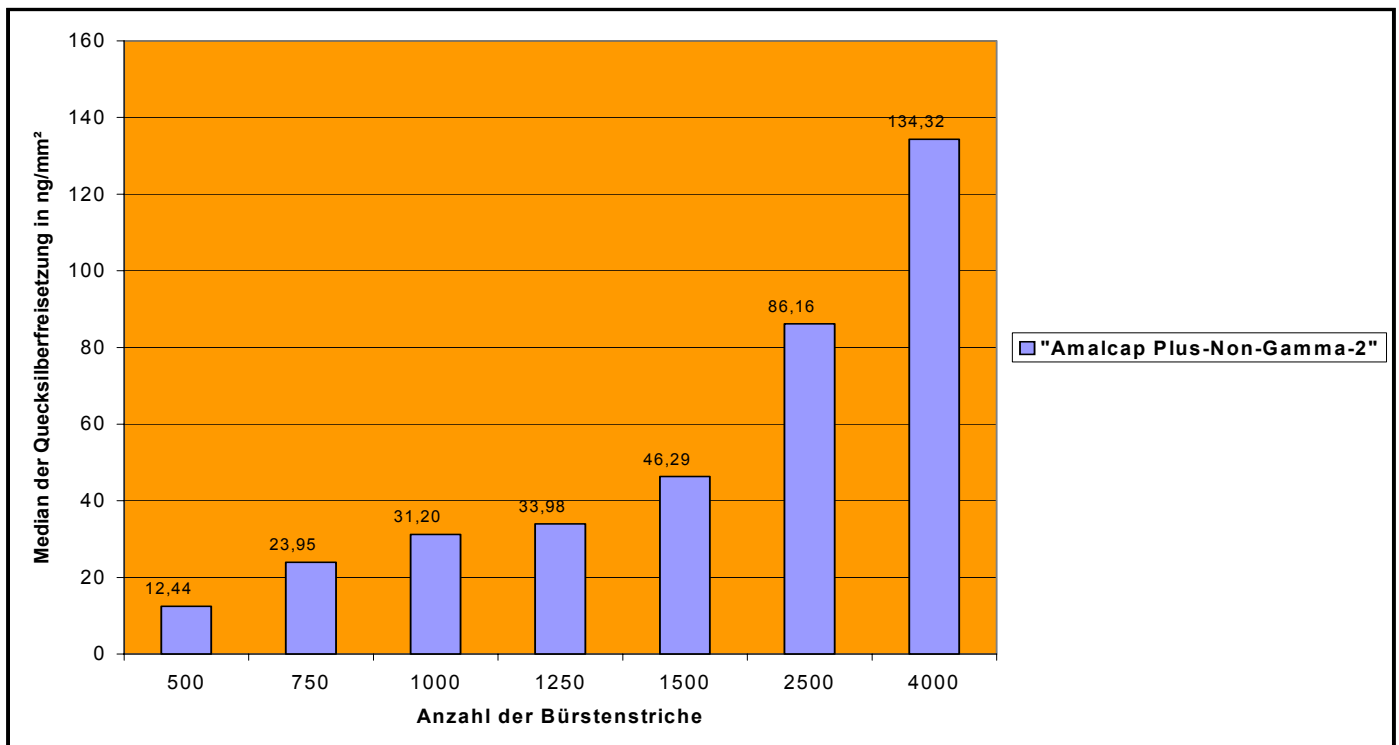


Abbildung 18: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Median) in ng/mm<sup>2</sup> von der Anzahl der Bürstenstriche.

Die Anzahl der Bürstenstriche beeinflusst die Quecksilberfreisetzung aus den Amalgamproben (Abbildung 18). Wird die Bürstenstrichanzahl an der Putzmaschine von 500 schrittweise auf 4000 erhöht, so vergrößert sich simultan die Hg-Abgabe.

Die Stichprobenmediane der Quecksilberfreisetzung bei unterschiedlicher Anzahl ausgeführter Bürstenstriche unterscheiden sich signifikant voneinander. Das Signifikanzniveau der Unterschiede der Quecksilberabgabe bei steigender Häufigkeit von Bürstenstrichen lag, abgesehen im Intervall 1000 bis 1250 ( $p < 0,05$ ), bei  $p < 0,01$ .

Nach 500 Bürstenstrichen lag der Median der Quecksilberabgabe bei 12,44 ng/mm<sup>2</sup>. Mit dem Anstieg der Zahl der Bürstenbewegungen erhöhte sich die meßbare Menge freigesetzten Quecksilbers (Median) auf bis zu 134,32 ng/mm<sup>2</sup> bei insgesamt 4000 Bürstenstrichen. Der maximale Einzelwert wurde bei dieser Bürstenstrichanzahl und Putzfrequenz von 2 Hz mit 138,78 ng/mm<sup>2</sup> gemessen.

Der mittlere Anstieg des Medianes der Quecksilberwerte erhöhte sich mit der Anzahl der Bürstenstriche um 250 bis zu einer Gesamtzahl von 1500 durchschnittlich um 8,46 ng/mm<sup>2</sup>. Dabei wurde die geringste Zunahme im Bereich 1000 bis 1250 Striche mit 2,78 ng/mm<sup>2</sup> ermittelt.

Die Erhöhung der Quecksilberfreisetzung zwischen 1500 und 2500 Strichen lag bei insgesamt 39,87 ng/mm<sup>2</sup> ( $\varnothing$  9,97 ng/mm<sup>2</sup> Zunahme pro 250 Striche) und 2500 bis 4000 bei 48,16 ng/mm<sup>2</sup> ( $\varnothing$  8,03 ng/mm<sup>2</sup> Zunahme pro 250 Striche).

Die Bürstenstrichanzahl und die davon abhängige Quecksilberfreisetzung stehen mit einer sehr hohen Anpassungsgüte im Zusammenhang. Die Abhängigkeit beider Parameter besteht annähernd zu 100 % ( $r^2 = 0,992$ ). Das bedeutet, daß 99,2 % der beobachteten Variabilität der Quecksilberfreisetzung durch die Anzahl der Bürstenstriche erklärt wird.

Die Regressionsgerade, die in der Abbildung 19 dargestellt ist, verläuft durch sieben Punktwolken und beschreibt die Lage der entsprechenden Stichproben. Die Gerade verläuft durch den Schwerpunkt der Beobachtung (Quecksilberfreisetzung), die sämtliche Stichproben erfaßt – es besteht ein starker Zusammenhang zwischen der x- und der y-Achse.

Da ein Bestimmtheitsmaß von annähernd  $B = 0,992$  vorliegt, passen sich die Quecksilberdaten gut der Geraden an oder liegen direkt darauf. Gleichzeitig läßt sich aus diesen Feststellungen eine effektive Vorhersage des einen Merkmals (Quecksilberfreisetzung) aus dem anderen (Bürstenstrichanzahl) treffen.

Die Gleichung (die lineare Regressionsberechnung ergab folgende nicht standardisierte Koeffizienten):

Quecksilberfreisetzung in  $\text{ng}/\text{mm}^2 = -4,717 + 0,03522 \times \text{Bürstenstrichanzahl}$  dient der Berechnung nicht experimentell durchgeführter Meßdaten.

Mit Hilfe der Regressionsanalyse wird kein linearer Zusammenhang zwischen der Quecksilberfreisetzung und der Bürstenstrichanzahl bewiesen, ebenso gibt sie keinen Hinweis auf eine kausale Abhängigkeit, sondern die gemessenen Quecksilberdaten werden einer Regressionsgleichung angepaßt und die Zielgröße Bürstenstrichanzahl bestimmt die Zufallsvariable (Quecksilberfreisetzung).

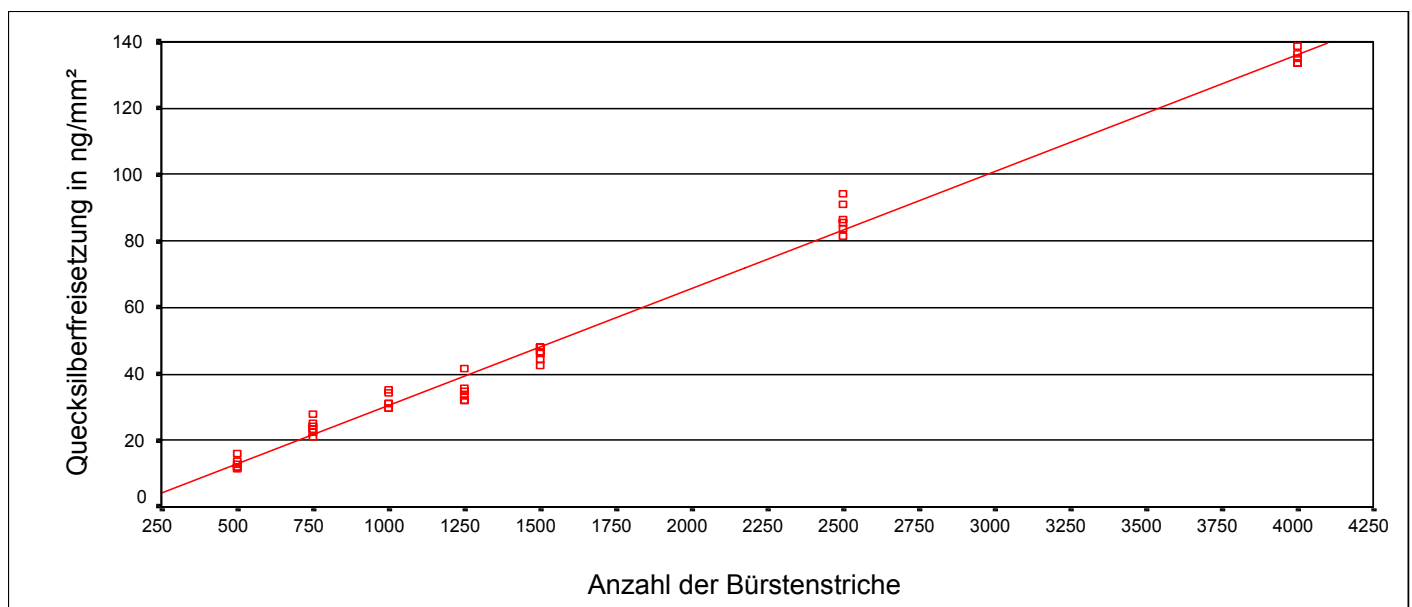


Abbildung 19: Streudiagramm mit Einzeichnung der sieben Stichproben, Regressionsgeraden und Darstellung der Beziehung zwischen den Parametern Quecksilberfreisetzung und Bürstenstrichanzahl.

### 5.2.1.1.2 Auflage der Zahnbürstenköpfe auf die Prüfkörper

Tabelle 14: Quecksilberfreisetzung in  $\text{ng/mm}^2$  bei ansteigender Massenaufgabe, Angabe der Stichprobenmediane und der Perzentile.

Auflage	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
50 Gramm	23,54	26,76	17,93	20,87	22,48	21,94	22,21	20,14	24,35
100 Gramm	34,10	29,70	35,32	31,23	29,70	31,17	31,20	29,70	34,40
150 Gramm	43,34	42,01	43,08	31,23	37,73	37,73	39,87	37,73	43,15
200 Gramm	46,14	48,70	48,43	48,43	44,70	39,34	47,29	39,34	48,50
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung erfolgte unter folgenden Putzbedingungen:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Auflage der Bürstenköpfe

2 Hz Putzfrequenz

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

1000 Bürstenstriche

polierte Amalgamfüllung

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

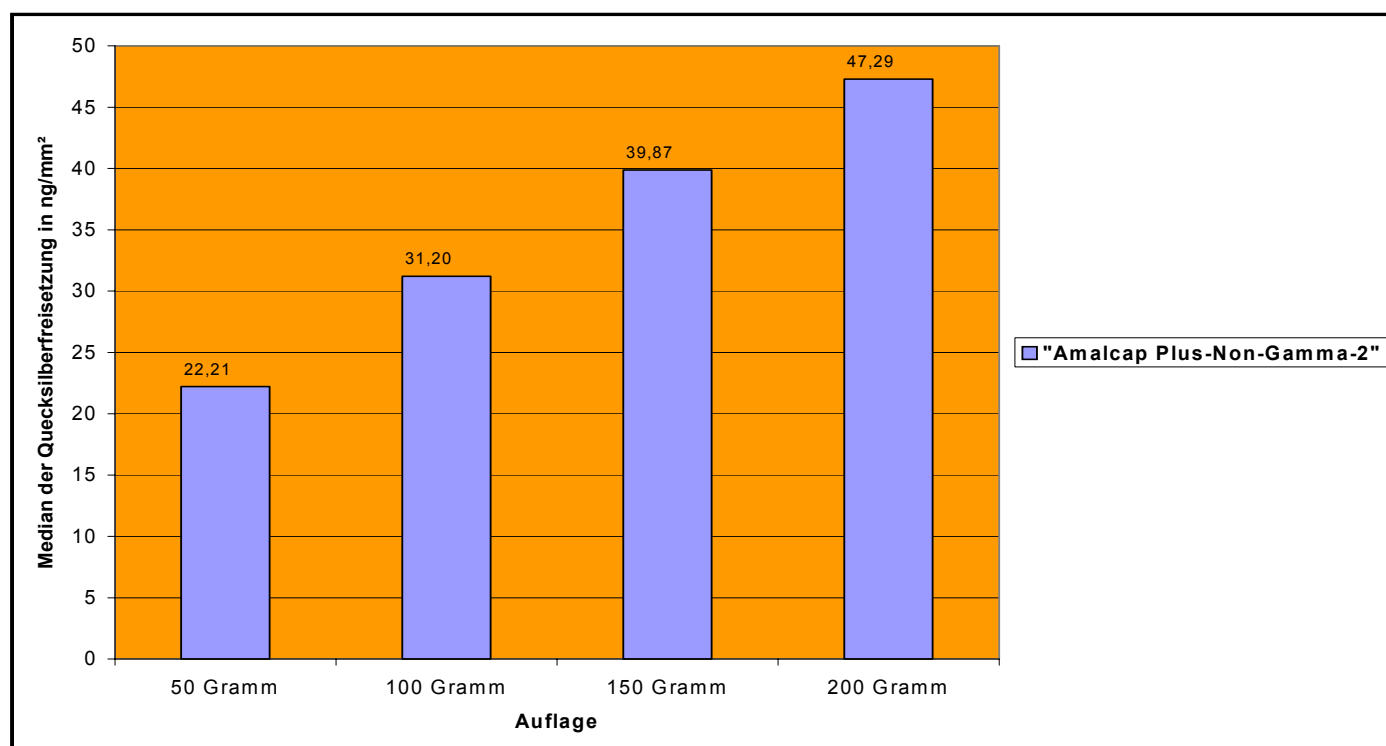


Abbildung 20: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung von der Auflage der Zahnbürstenköpfe auf die Prüfkörper.

Die aufsteckbaren Massenauflagen von 50 bis 200 g auf den Zahnbürstenköpfen beeinflussen die Höhe der Quecksilberabgabe während des Putzvorganges aus den Amalgamfüllungen in das Putzgemisch.

Das Diagramm (Abbildung 20) zeigt vier Säulen, die mit Zunahme der Auflagemasse annähernd gleichmäßig steigen. Es stellt sich ein positiver Zusammenhang zwischen der Quecksilberfreisetzung und der Auflage dar. 50 g Massenauflage auf die Bürstenköpfe bewirkt die geringsten Quecksilberwerte von 17,93 bis 26,76 ng/mm<sup>2</sup> im Auffangmedium. Höchstwerte mit einer medianen Freisetzung an Hg von 47,29 ng/mm<sup>2</sup> wurden bei einer Auflage von 200 g erreicht. Erhöht man die Metallmassen jeweils um 50 g (in den Grenzen von 50 bis 200 g), nimmt im Durchschnitt die Quecksilberfreisetzung um 8,36 ng/mm<sup>2</sup> zu. Die kleinste Differenz der Quecksilberabgabe findet man zwischen 150 und 200 g. Ihr Medianwert beträgt hier nur 7,42 ng/mm<sup>2</sup>, wobei eine Anfangsauflage von 50 g die dreifache Hg-Freisetzung verursacht.

Die Regressionsgerade in der Abbildung 21 beschreibt die funktionale Beziehung zwischen der Quecksilberfreisetzung und der Auflage. Der Verlauf ist analog der Quecksilberzunahme bei Massenerhöhung.

Die im Diagramm dargestellten Punktwolken werden von der Geraden in allen Fällen durchschnitten. Es existiert eine starke Abhängigkeit der beiden Parameter. Das Maß für diese Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung von der Auflage beträgt 88 % ( $r^2 = 0,878$ ).

Auf der Basis der Regressionsanalyse lassen sich Vorhersagen ableiten und die Quecksilberfreisetzung für variable Massenauflagen berechnen. Die fraglichen Auflagedrucke müssen im Beobachtungsbereich von 0 bis 200 g Auflage liegen.

Rechenbeispiel – angenommene Masse von 125 g (die Gleichung entstammt der linearen Regressionsberechnung):

$$\begin{aligned}\text{Quecksilberfreisetzung in ng/mm}^2 &= 15,21 + 0,157 \times \text{Masse (Auflage)} \\ &= 15,21 + 0,157 \times 125 \\ &= 34,84 \text{ ng/mm}^2\end{aligned}$$

Eine Quecksilberkonzentration von ca. 35 ng/mm<sup>2</sup> erhält man demzufolge, wenn fiktiv eine Auflage von 125 g gewählt würde.

Wird ein Lot bei 125 g auf die Regressionsgeraden gefällt, dann ist der Schnittpunkt identisch mit dem berechneten Quecksilberwert und spiegelt den Schwerpunkt der Beobachtung an dieser Stelle wider.

Die Unterschiede hinsichtlich der Quecksilberfreisetzung bei aufsteigender Auflage sind signifikant ( $p < 0,01$ ).

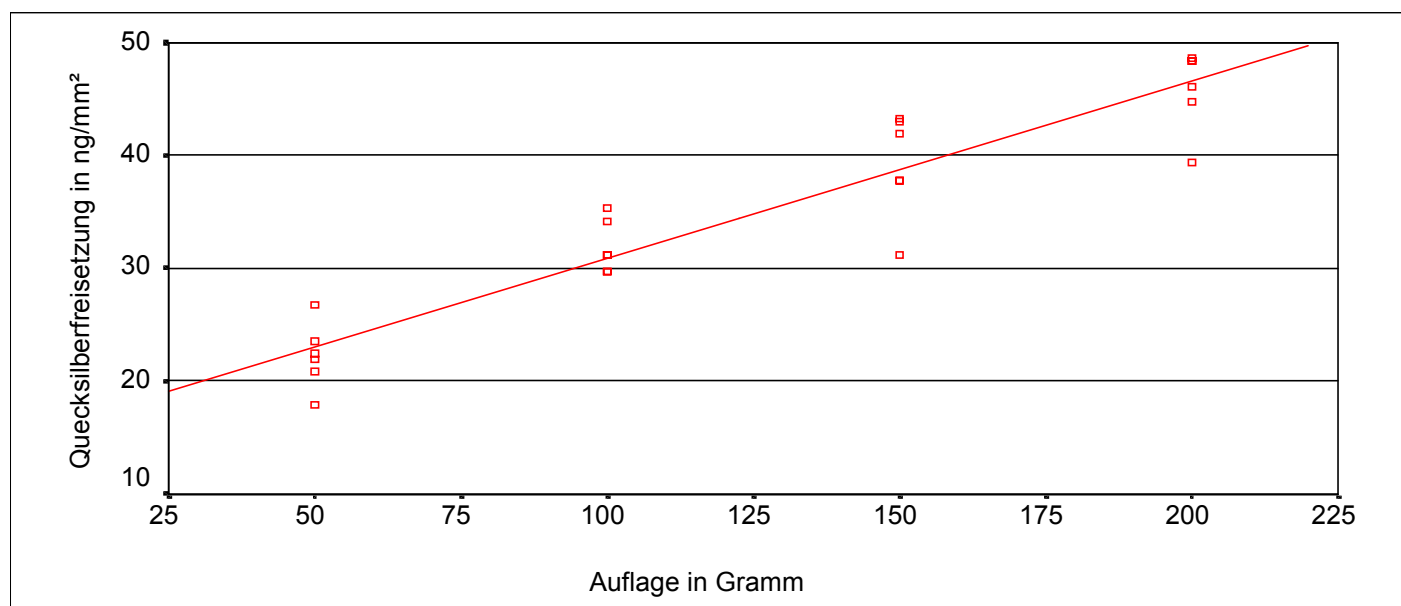


Abbildung 21: Darstellung der Quecksilberfreisetzung gestaffelt in vier Meßreihen im Streudiagramm mit Regressionsgerade und Darstellung des Zusammenhangs der abhängigen Parameter.

### 5.2.1.1.3 Variable der Putzfrequenz

Tabelle 15: Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> in 4 Meßreihen bei zunehmender Frequenz der Hin- und Herbewegung der Bürstenköpfe und Medianberechnung sowie Perzentilangabe.

Putzfrequenz der Hin- und Herbewegung der Zahnbürsten	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
0,5 Hz	50,30	49,77	48,43	48,96	47,89	49,23	49,10	48,30	49,90
1,0 Hz	40,40	43,34	47,36	45,49	41,20	46,02	44,42	41,00	46,36
1,5 Hz	38,53	36,66	34,78	39,60	38,53	35,59	37,60	35,39	38,80
2,0 Hz	34,10	29,70	35,32	31,23	29,70	31,17	31,20	29,70	34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung wurden unter folgenden Putzbedingungen vorgenommen:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Frequenz der Putzmaschine

100 g Auflage

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

1000 Bürstenstriche

polierte Amalgamfüllung

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

Veränderungen der Frequenzeinstellung an der Putzmaschine beeinflussen die Quecksilberabgabe in das Abrasionsmedium.

Bei einer Putzfrequenz von 2 Hz erfolgten zwei Hin- und Herbewegungen der Zahnbürstenköpfe in einer Arbeitssekunde (vier Putzstrecken). Die Putzgeschwindigkeit betrug hierbei 180 mm/s. Wurde nun die Frequenz auf 1 Hz reduziert, so halbierten sich alle anderen Faktoren in ihrer Zahl. Im Putzversuch veränderten sich die Abrasionsstrecken bei einer Veränderung der Frequenz nicht. Da alle vier Versuche konstante 1000 Bürstenstriche forderten, blieben die Putzwege immer gleich, doch die Dauer des Putzvorganges verlängerte oder verkürzte sich entsprechend der eingegebenen Frequenz (Tabelle 16).

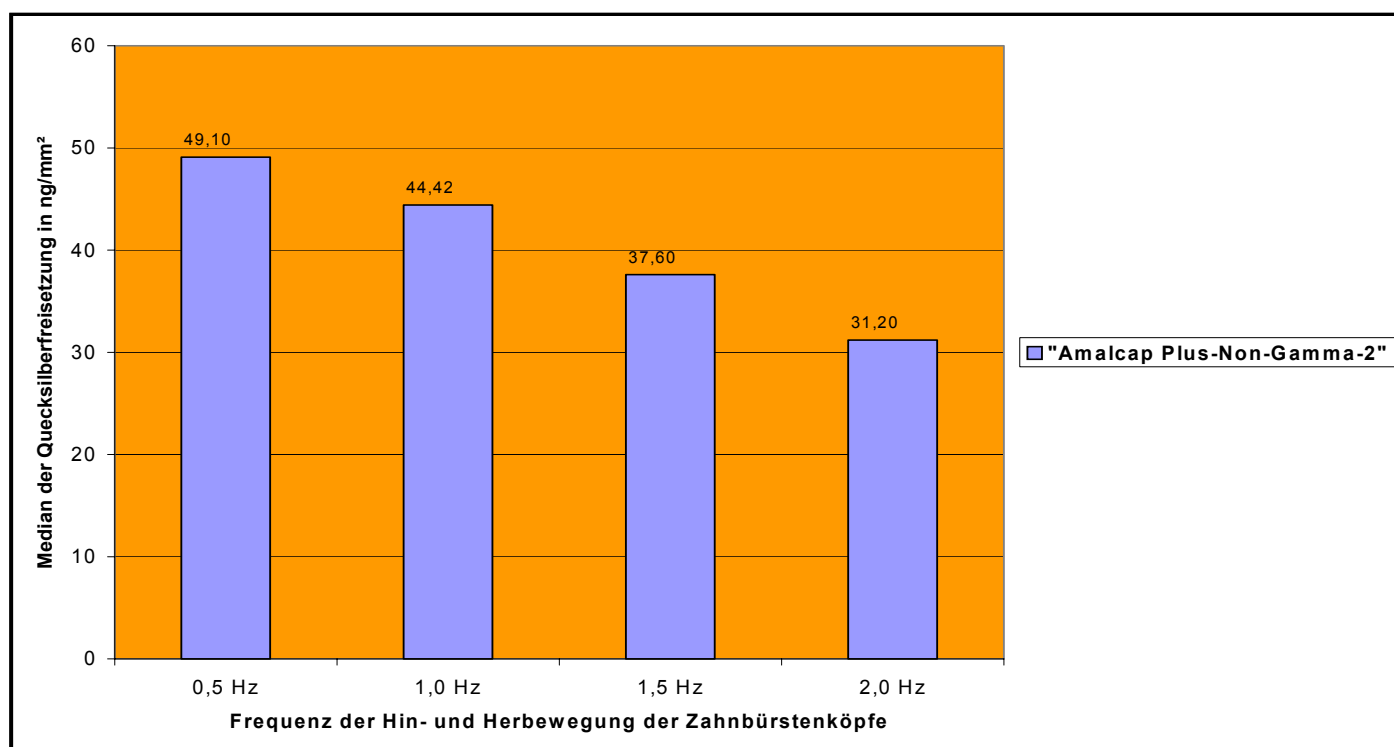


Abbildung 22: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Median) in ng/mm² von der Putzfrequenz.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Putzfrequenz, Anzahl der Hin- und Herbewegung, Anzahl der Putzstrecken, zurückgelegter Putzweg, Geschwindigkeit und Dauer des Versuches.

Putzfrequenz	0,5 Hz	1,0 Hz	1,5 Hz	2,0 Hz
Anzahl der Hin- und Herbewegungen	1000	1000	1000	1000
Anzahl der Putzstrecken	2000	2000	2000	2000
zurückgelegter Weg	90000 mm = 90 m	90000 mm = 90 m	90000 mm = 90 m	90000 mm = 90 m
Geschwindigkeit der Bürstenarme	45 mm/s	90 mm/s	135 mm/s	180 mm/s
Dauer des Putzversuches	33,33 min = 2000 s	16,67 min = 1000 s	11,11 min = 666,67 s	8,33 min = 500 s

In der Abbildung 22 wird folgende Aussage graphisch dargestellt: Je größer die Putzfrequenz, desto weniger Quecksilber wird während des Putzvorganges in die Abrasionslösung freigesetzt.

Eine maximale Freisetzung von Hg besaß der Prüfkörper Nr. „1“ bei 0,5 Hz mit einem Wert von 50,3 ng/mm<sup>2</sup>. Weniger Quecksilber wurde bei den Versuchen mit höheren Frequenzen abgegeben. Minimalwerte wurden bei einer Frequenz von 2 Hz nachgewiesen (29,7 bis 35,32 ng/mm<sup>2</sup>). Durchschnittlich erhöhte oder erniedrigte sich die Quecksilberfreisetzung um 5,97 ng/mm<sup>2</sup> bei Frequenzänderungen in den Versuchsgrenzen (0,5 bis 2 Hz) um 0,5 Hz. Die größten Unterschiede hinsichtlich der Medianwerte zeigten sich zwischen 1,0 und 1,5 Hz mit 6,82 ng/mm<sup>2</sup>. In den anderen beiden Intervallen verringerte sich die Quecksilberabgabe um 6,4 ng/mm<sup>2</sup> (1,5 bis 2,0 Hz) und erreichte mit 4,68 ng/mm<sup>2</sup> im ersten Beobachtungsbereich (0,5 bis 1,0 Hz) die geringste Abnahme der Quecksilberfreisetzung bei steigender Putzfrequenz.

In der Tabelle 15 (siehe auch Abbildung 23: die beiden blaugefärbten Datenpunkte mit Pfeilmarkierung) werden zwei Meßreihen wiedergegeben, deren Mengenbereiche sich überlappen. Der Meßwert 34,78 ng/mm<sup>2</sup> des Prüfkörpers Nr. „3“ bei einer Putzfrequenz von 1,5 Hz ist als Extremwert in seiner Reihe zu betrachten.

Bei einer Frequenz von 2 Hz ergaben sich bei Betrachtung des Medianes geringere Quecksilberabgaben als bei 1,5 Hz. Der Maximalwert innerhalb dieser Meßreihe mit 35,32 ng/mm<sup>2</sup> überschneidet den Meßbereich bei einer Frequenz von 1,5 Hz. Durch die Begrenzung der Stichproben durch die 25 %- und 75 % Perzentile relativiert sich dieses Merkmal und die Überlappungen heben sich auf. Die extremen Meßdaten verlieren an Bedeutung und können aufgrund der genaueren Stichprobenbeschreibung (Perzentilangabe) vernachlässigt werden.

Die Prüfung auf eine Signifikanz ergab statistisch gesicherte Unterschiede in bezug auf die Quecksilberfreisetzung bei aufsteigender Putzfrequenz.

In der Abbildung 23 gibt die rotmarkierte Gerade den Zusammenhang zwischen der Quecksilberfreisetzung und der Putzfrequenz wieder. Alle Meßdaten, die auf dieser Geraden liegen, definieren einen linearen Zusammenhang zwischen den Parametern. Der ideale Fall einer linearen und funktionalen Beziehung der Quecksilberfreisetzung und der Putzfrequenz schildert eine Verschmelzung der Gesamtheit der Punkte mit der Geraden ( $r^2 = 1$ ). Dieser Zusammenhang besteht zu 92 % ( $r^2 = 0,919$ ). Ferner lassen sich mit einer Bestimmtheit von 92 % Vorhersagen treffen, wie groß die Quecksilberfreisetzung oder die Putzfrequenz auf rechnerischem Weg ist. Als Grundlage für die Berechnungen dient folgende Gleichung, deren Rechengleichung sich aus der Zusammensetzung der statistisch ermittelten Koeffizienten ergibt:

Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> = 55,146 - 11,673 x Putzfrequenz bzw.

$$\text{Putzfrequenz} = \frac{\text{Quecksilberfreisetzung in ng/mm}^2 - 55,146}{-11,673}$$

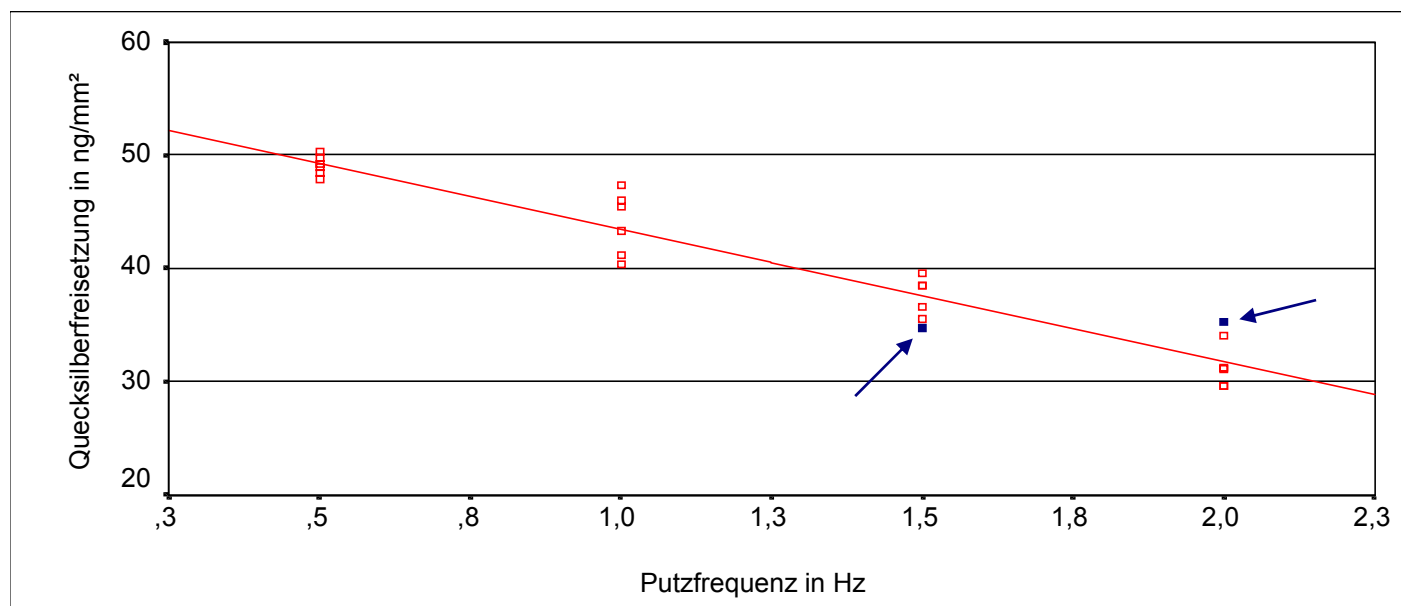


Abbildung 23: Streudiagramm zur Prüfung der Beziehung zwischen der Putzfrequenz und der Quecksilberabgabe mit Einzeichnung der Regressionsgeraden.

### 5.2.1.2 Parameterveränderung der angewandten Materialien

#### 5.2.1.2.1 Volumenverhältnis zwischen Zahnpaste und destilliertem Wasser

Tabelle 17: Die Quecksilberfreisetzung in ng/mm² bei unterschiedlichen Putzgemischen, Stichprobenbeschreibung durch Angabe des Medianes und der Perzentile.

Verhältnis Zahnpaste "Settima" zu destilliertem Wasser	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
1 zu 4 1 zu 9	35,05 34,10	35,85 29,70	38,80 35,32	35,05 31,23	36,39 29,70	48,16 31,17	36,12 31,20	35,05 29,70	41,14 34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Unter nachfolgenden Putzbedingungen wurden anschließend die Quecksilbermessungen durchgeführt:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Zahnpaste-Flüssigkeitsverhältnis

100 g Auflage

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

1000 Bürstenstriche

polierte Amalgamfüllung

2 Hz Putzfrequenz

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)



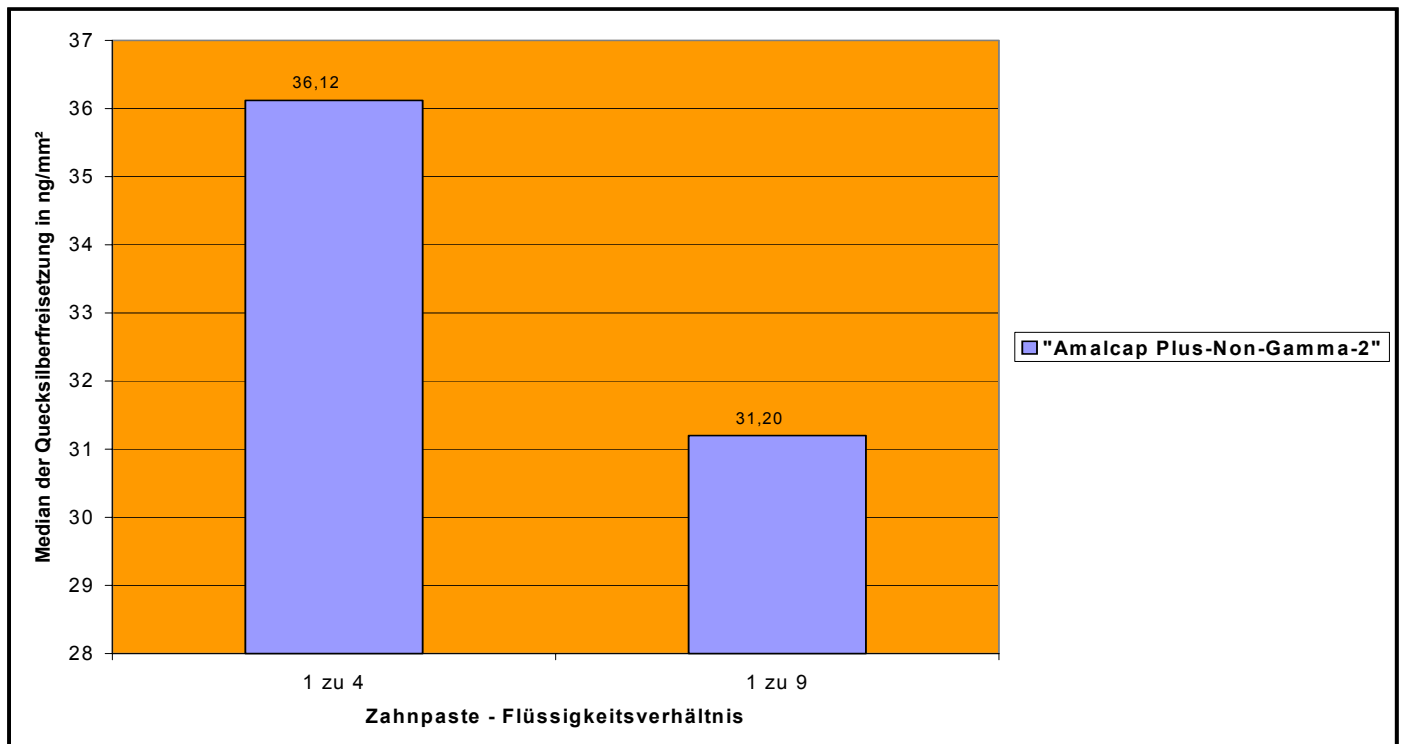


Abbildung 24: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Median) vom Verhältnis Zahnpaste-Flüssigkeit.

Ein Mischungsverhältnis von 1 : 9 bedeutet, daß 1 ml der Zahnpaste „Settima“ mit 9 ml destilliertem Wasser ein homogenes Abrasionsgemisch hervorbringt. Vergleichbar verhält es sich bei einem Verhältnis von 1 : 4; 2 Volumenanteile „Settima“ (2 ml) wurden mit 8 ml destilliertem Wasser vermischt.

Eine Änderung der Volumenanteile von Zahnpaste und destilliertem Wasser beeinflusste erheblich die Menge meßbaren Quecksilbers im Abrasionsgemisch. In der Abbildung 24 spiegeln die beiden Säulen die Unterschiede in bezug auf die Quecksilberfreisetzung wider. Je größer der Pastenanteil im Putzgemisch war, desto mehr Quecksilber wurde freigesetzt. Eine Halbierung des „Settima“-Volumens hatte aber keine Abnahme der Quecksilberfreisetzung auf die Hälfte zu Folge. Die Hg-Abgabe verringerte sich von 36,12 ng/mm² um 4,92 ng/mm². Etwa 14 % mehr Quecksilber wurde frei, wenn 2 ml Zahnpaste ein homogenes Gemisch mit 8 ml destilliertem Wasser bildeten.

Die Differenzen der Quecksilberfreisetzung bei variablem Gehalt des Putzslurrys an Zahnpaste sind signifikant ( $p < 0,05$ ).

### 5.2.1.2.2 Oberflächenbeschaffenheit der Amalgamfüllung

Tabelle 18: Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> aus unpolierten (brünierten), finierten und polierten Amalgamoberflächen. Angabe der Medianwerte und der 25 %- bzw. 75 % Perzentile.

Oberflächenbearbeitung der Amalgamfüllung	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
unpolierte Füllung	42,10	44,68	48,43	48,43	44,70	39,34	44,69	41,41	48,43
finierte Füllung	37,73	39,87	39,34	44,15	35,32	41,47	39,61	37,13	42,14
polierte Füllung	34,10	29,70	35,32	31,23	29,70	31,17	31,20	29,70	34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Atomabsorptionsspektrographische Messungen der Quecksilberfreisetzung fanden unter folgenden Putzbedingungen statt:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Art der Oberflächenbearbeitung

100 g Auflage

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

1000 Bürstenstriche

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

2 Hz Putzfrequenz

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

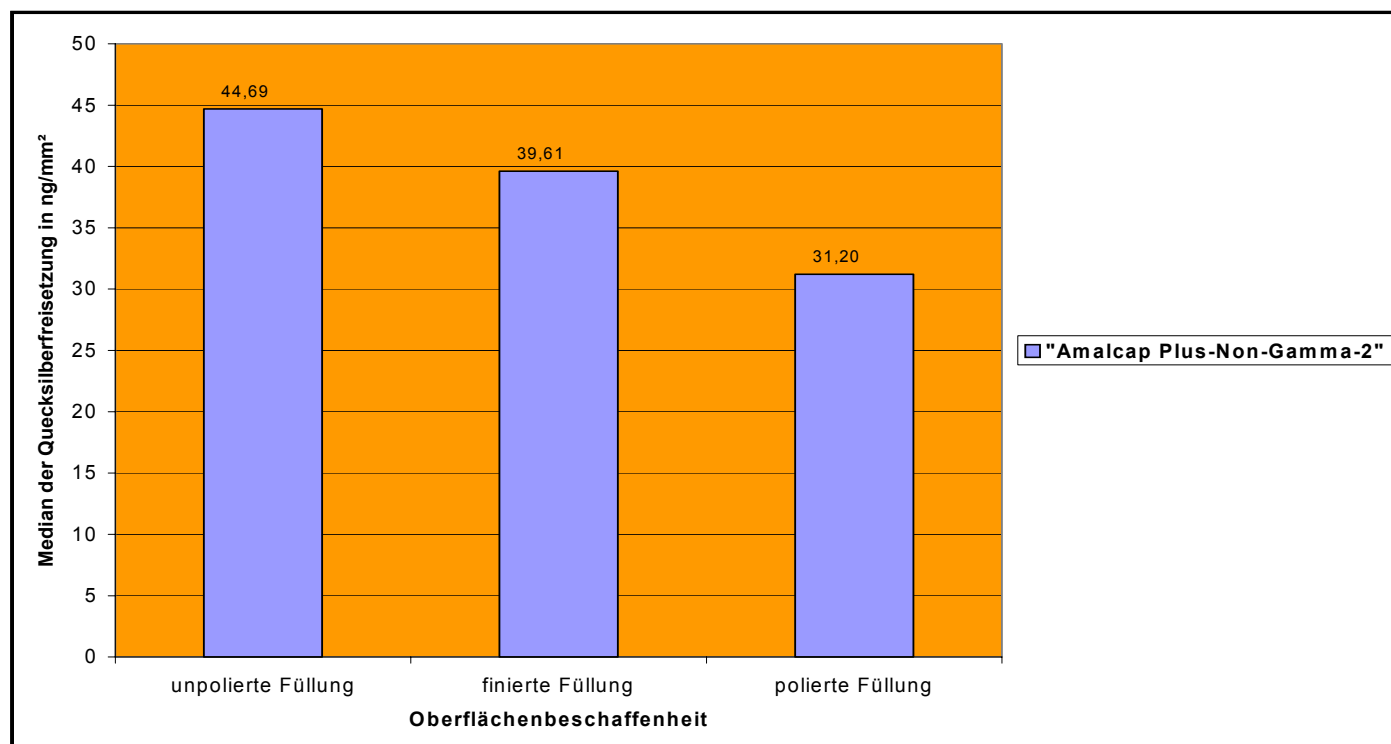


Abbildung 25: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung von der Art der Oberflächenbearbeitung.

Die Oberflächenbearbeitung der Amalgamfüllung erfolgte nach drei verschiedenen Methoden. Das Ergebnis nach der jeweiligen Oberflächenbehandlung zeigte sich in den unterschiedlichen Rauigkeiten.

In der Abbildung 25 stellt sich der Zusammenhang zwischen der medianen Quecksilberfreisetzung und Oberflächenbeschaffenheit der Amalgamfüllung prägnant dar. Polierte Amalgamproben wiesen die niedrigsten Quecksilberwerte auf ( $31,2 \text{ ng/mm}^2$ ). Maximale Hg-Abgaben wurden aus den unpolierten Füllungen nach dem Putzen ermittelt ( $44,69 \text{ ng/mm}^2$ ), während  $39,61 \text{ ng/mm}^2$  Quecksilber aus den finierten Füllungen freigesetzt wurde.

Vergleicht man die drei Versuchsreihen miteinander, so stellt man fest, daß die Unterschiede in der Quecksilberfreisetzung nicht sehr groß sind. Die Differenz beträgt durchschnittlich  $6,75 \text{ ng/mm}^2$ . Eine finierte Füllung gab ca.  $8,41 \text{ ng/mm}^2$  Quecksilber mehr frei als eine polierte Amalgamfüllung. Im Gegensatz dazu schieden finierte Füllungen  $5,08 \text{ ng/mm}^2$  weniger Quecksilber aus als unpolierte Füllungen. Aus polierten Füllungen wurden somit etwa 30 % weniger Quecksilberanteile in Lösung gehen als aus unbehandelten Amalgamproben.

Die Stichproben der drei Meßreihen lassen sich schwer voneinander trennen. Einzelne Meßwerte greifen in den Datenbereich der anderen Versuchsergebnisse ein und die Stichprobenmengen überlappen sich. In der Datentabelle (Tabelle 18) kommen diese schiefen Verteilungen der Ergebnisse zum Ausdruck.

Die Meßwerte der finierten Prüfkörper mit der Position „2“, „3“, „4“ und „6“ sind mindestens gleich oder größer als die Werte, die in der Spalte der unpolierten Füllungen zu finden sind. Anhand der Medianwerte lassen sich die beiden Versuche rechnerisch separieren und die Entweichungen können vernachlässigt werden. Doch im Tabellenabschnitt Perzentile greift der 75 % Wert mit „ $42,14 \text{ ng/mm}^2$ “ in den Streubereich „Perzentile-unpolierte Füllung“ ein.

Der Vergleich der Daten von finierten und polierten Füllungen deutet auf nicht so gravierende schiefe Verteilungen der Ergebnisse hin. In den Meßserien findet sich ein Wert, der beide Stichproben miteinander verbindet ( $35,32 \text{ ng/mm}^2$ ). Deutlich sind die Unterschiede in bezug auf unabhängige Meßergebnisse nur zwischen dem ersten und dritten Versuch.

Die statistische Auswertung nach einer Rangtransformation beweist eine exakte Signifikanz hinsichtlich der Unterschiede der Quecksilberfreisetzung in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit. Auf Grundlage des Kruskal-Wallis Testes (H-Test) ergibt sich ein Signifikanzniveau von  $p = 0,001$ .

### 5.2.1.2.3 Legierungsarten des Amalgams

Tabelle 19: Die Quecksilberfreisetzung in  $\text{ng/mm}^2$  aus verschiedenen Amalgamarten, Stichprobenbeschreibung mittels Medianangabe und Berechnung der 25 %- und 75 % Perzentile.

Amalgamlegierung	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
"Dentargam" "Amalcap Plus-Non-Gamma-2"	45,16 34,10	42,01 29,70	47,61 35,32	46,55 31,23	41,61 29,70	50,03 31,17	45,86 31,20	41,91 29,70	48,23 34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung wurden unter folgenden Putzbedingungen nach 24 Stunden Abbindezeit durchgeführt:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Amalgamlegierung

2 Hz Putzfrequenz

100 g Auflage

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

1000 Bürstenstriche

polierte Amalgamfüllung

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Die Höhe der Quecksilberabgabe wurde auch von der Amalgamlegierung bestimmt.

Das konventionelle Amalgam „Dentargam“ (VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Freiberg; Charge Nr. 22 0579) setzte mehr Quecksilber unter gleichen Versuchsbedingungen frei als das Gamma-2-freie Amalgam (Vivadent Ets, Schaan/Lichtenstein). Versuche mit „Dentargam“ wiesen Werte von 41,61 bis 50,03 ng/mm<sup>2</sup> mit einer Streubreite der Quecksilberfreisetzung von 8,42 ng/mm<sup>2</sup> auf. Im Vergleich dazu gab „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ im Putzversuch Quecksilber in einer Höhe von 29,7 bis 35,32 ng/mm<sup>2</sup> in die Abrasionslösung ab.

Eine Gegenüberstellung der Medianwerte der Quecksilberfreisetzung, wie in Abbildung 26 dargestellt, hebt den Unterschied der beiden Amalgamprodukte hervor. Unter standardisierten Bedingungen errechnet sich eine prozentuale Abweichung von 32 %, das entspricht einer Quecksilbermenge von 14,66 ng/mm<sup>2</sup>.

Zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung unterschieden sich die Quecksilberfreisetzungen signifikant voneinander.

Die im folgenden Abschnitt „5.2.1.3.1 Wiederverwendung der identischen Prüfkörper an 4 Tagen“ geschilderten Versuche basieren auf der Benutzung unpolierter Amalgamfüllungen des Produktes „Dentargam“. Quecksilberfreisetzungen aus der Amalgamlegierung „Dentargam“ mit polierten Oberflächen wurden schon oben im Versuch 5.2.1.2.3 nachgewiesen und im Vergleich mit polierten Füllungen des Amalgams „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ dargestellt. Stellt man beide Versuchsergebnisse der Gamma-2-haltigen Amalgamlegierung nach 24 h bzw. nach dem 1. Tag nebeneinander, würde man die in Abbildung 27 dargestellte Grafik erhalten. Sie korrespondiert sehr stark mit dem optischen Bild des Säulendiagramms der Abbildung 25, wenn der Skalenpunkt „finierte Füllung“ von „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ nicht berücksichtigt wird.

Zusammenfassend lässt sich für beide Legierungen („Dentargam“ und „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) die Aussage formulieren, daß unpolierte Amalgamfüllungen durch Putzabrasion mehr Quecksilber freisetzen als polierte Füllungen. Der prozentuale Quecksilberunterschied zwischen polierten und unpolierten, unbehandelten Amalgamoberflächen beträgt 20 bis 30 %.

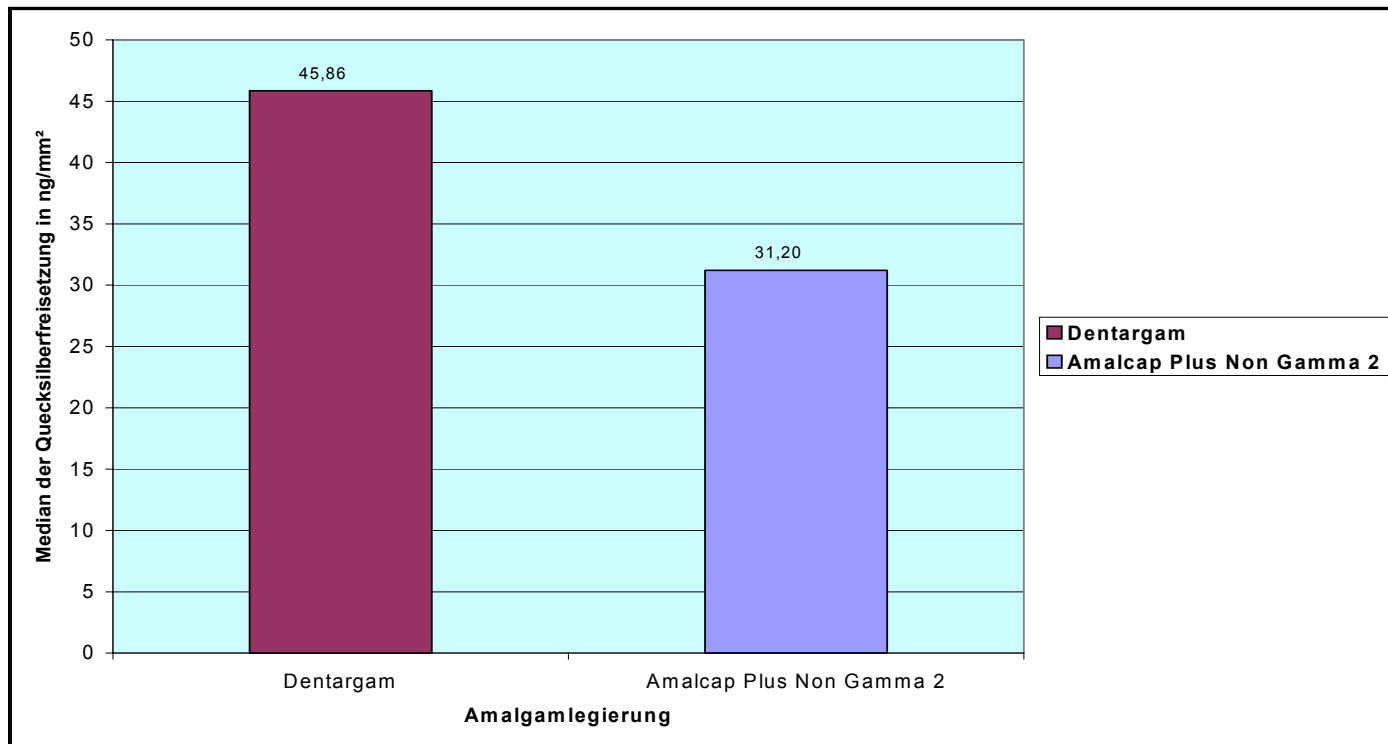


Abbildung 26: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung von der Art der Amalgamlegierung.

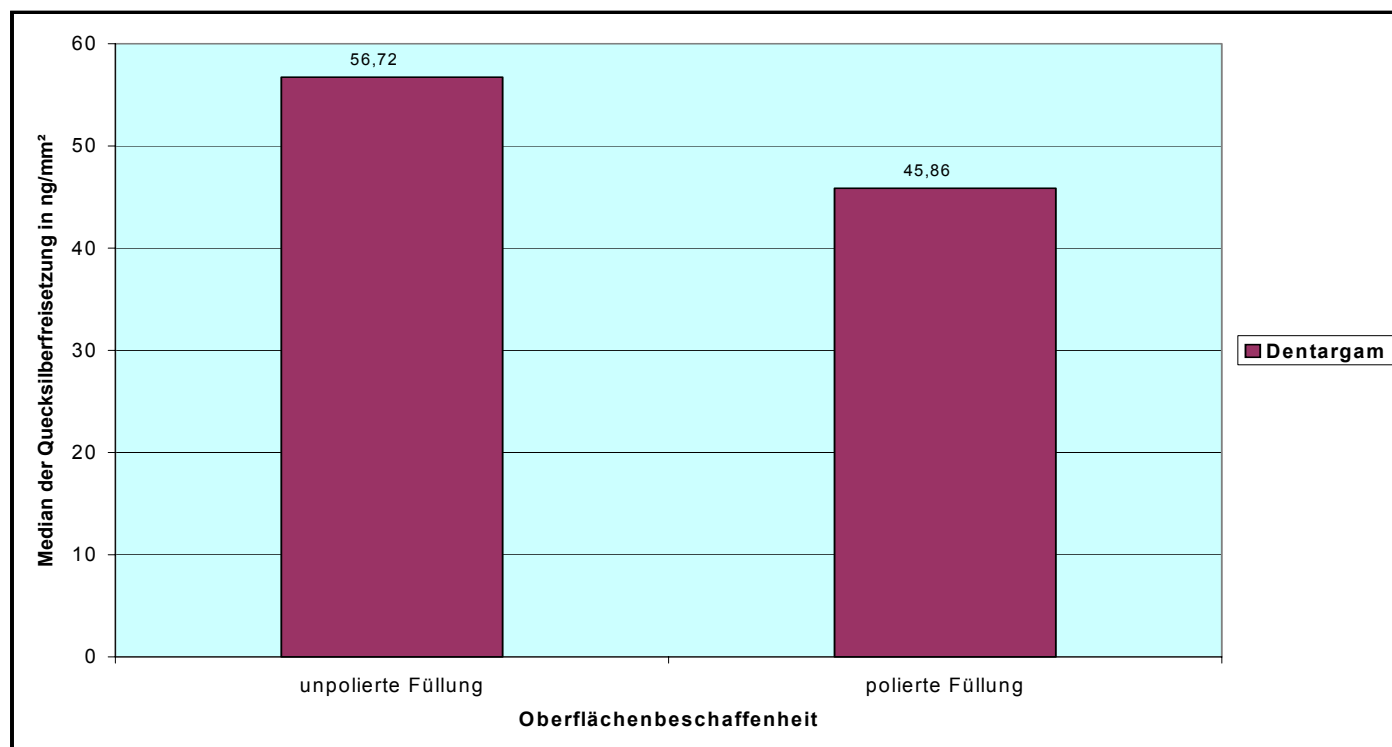


Abbildung 27: Die Abhängigkeit der medianen Quecksilberfreisetzung in ng/mm² von der Art der Oberflächenbearbeitung des Amalgams „Dentargam“.

#### 5.2.1.2.4 Härtegrade der Borsten zweier Zahnbürstenköpfe

Tabelle 20: Die Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> bei Verwendung von Bürstenköpfen mit mittelharten und weichen Borsten, Angabe der entsprechenden Mediane und Perzentile.

Härte der Borsten der Zahnbürstenköpfe	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
weich mittelhart	12,05 34,10	13,78 29,70	13,65 35,32	14,72 31,23	15,25 29,70	11,24 31,17	13,72 31,20	11,85 29,70	14,85 34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Folgende Putzbedingungen wurden verwendet:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Borstenhärte

2 Hz Putzfrequenz

Zahnpaste „Settima“

polierte Amalgamfüllung

1000 Bürstenstriche

100 g Auflage

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

Weiche und mittelharte Kunststoffborsten bewirkten unterschiedliche Freisetzungen an Quecksilber aus Amalgam. In der Abbildung 28 wird ersichtlich, daß der Versuch bei der Anwendung weicher Borsten der Zahnbürste „TePe Select Special care“ (TePe Mundhygieneprodukte Vertriebs-GmbH, Hamburg) wesentlich geringere anorganische Quecksilberabgaben hervorbringt als der Abrasionsversuch mit den Bürstenköpfen der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ (Oral-B Laboratories, Zürich). Über die Hälfte weniger Quecksilber wurde aus den Amalgamfüllungen frei, wenn anstatt mittelharter Borsten die weichen Kunststoffborsten für den Putztest verwendet wurden. Der Unterschied zwischen den beiden Borstenmaterialien in bezug auf die Quecksilberabgabe betrug im Median 17,48 ng/mm<sup>2</sup>. Vergleichsweise stellte der Wert 11,24 ng/mm<sup>2</sup> der kleinste nachgewiesene Einzelwert der Quecksilberfreisetzung dar, hervorgerufen durch den weichen Bürstenkopf.

Die Medianwerte der Quecksilberfreisetzungen für die unterschiedlichen Härtegrade der Bürstenköpfe weichen stark voneinander ab. Es besteht nach der Rangtransformation mit dem Mann-Whitney Test (U-Test) eine exakte Signifikanz der Unterschiede bezüglich der Quecksilberabgabe ( $p < 0,01$ ).

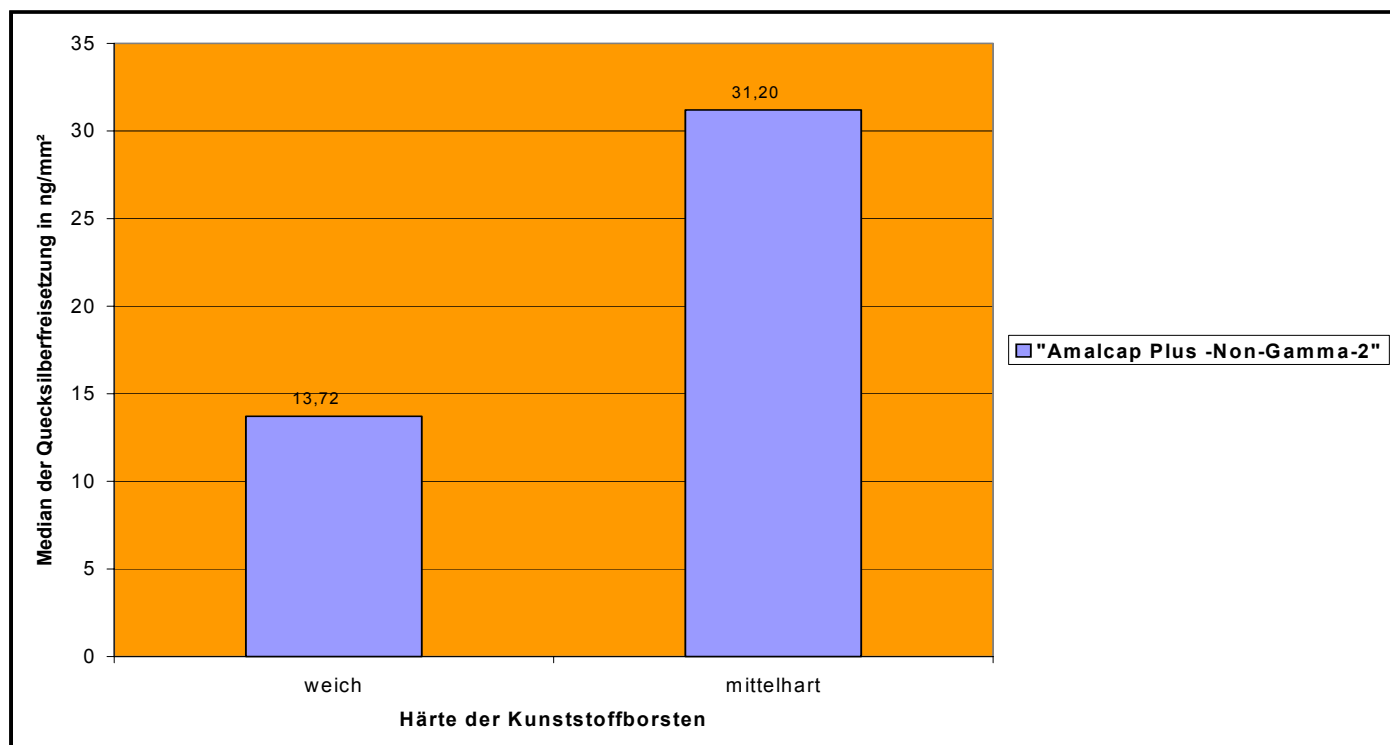


Abbildung 28: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Medianwerte) von der Härte der Kunststoffborsten.

### 5.2.1.3 Parameterveränderung der Lagerungsbedingungen der Amalgamprüfkörper

#### 5.2.1.3.1 Wiederverwendung der identischen Prüfkörper an 4 Tagen

Tabelle 21: Die Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> an vier darauffolgenden Tagen, Berechnung von Median und Perzentile.

Wiederverwendung der gleichen Prüfkörper und Bürstenköpfe im Putzversuch	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
1. Tag	56,19	56,72	54,85	56,99	56,72	58,33	56,72	55,86	57,33
2. Tag	56,19	56,46	57,79	57,26	55,92	54,85	56,33	55,65	57,39
3. Tag	54,45	56,19	54,31	54,98	55,65	56,44	55,32	54,42	56,25
4. Tag	52,35	56,72	56,32	56,72	54,38	56,46	56,39	53,87	56,72
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen der Quecksilberfreisetzung erfolgte unter folgenden Putzbedingungen:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Tag des Putzversuches

2 Hz Putzfrequenz

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

unpolierte Amalgamfüllung

1000 Bürstenstriche

100 g Auflage

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Gamma-2 Amalgam („Dentargam“)

Die vier Versuchsserien wurden an vier darauffolgenden Tagen jeweils zur gleichen Zeit durchgeführt. Bei den Tests wurden sechs Bürstenköpfe der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ verwendet. Das bedeutet, jede einzelne Meßreihe beanspruchte keine neuen Bürstenköpfe wie bei allen anderen in vitro Versuchen dieser Arbeit.

Nach Beendigung des Putzvorganges wurden alle Köpfe für 5 Minuten unter Wasser gespült und anschließend 24 Stunden trocken gelagert. Zusätzlich sah der Versuch eine Wiederverwendung aller sechs unpolierten Amalgamprüfkörper vor. Mit Hilfe einer Nummerierung der Köpfe und der Amalgamproben blieb ihre Position in der Putzmaschine für die vier Meßreihen bestehen.

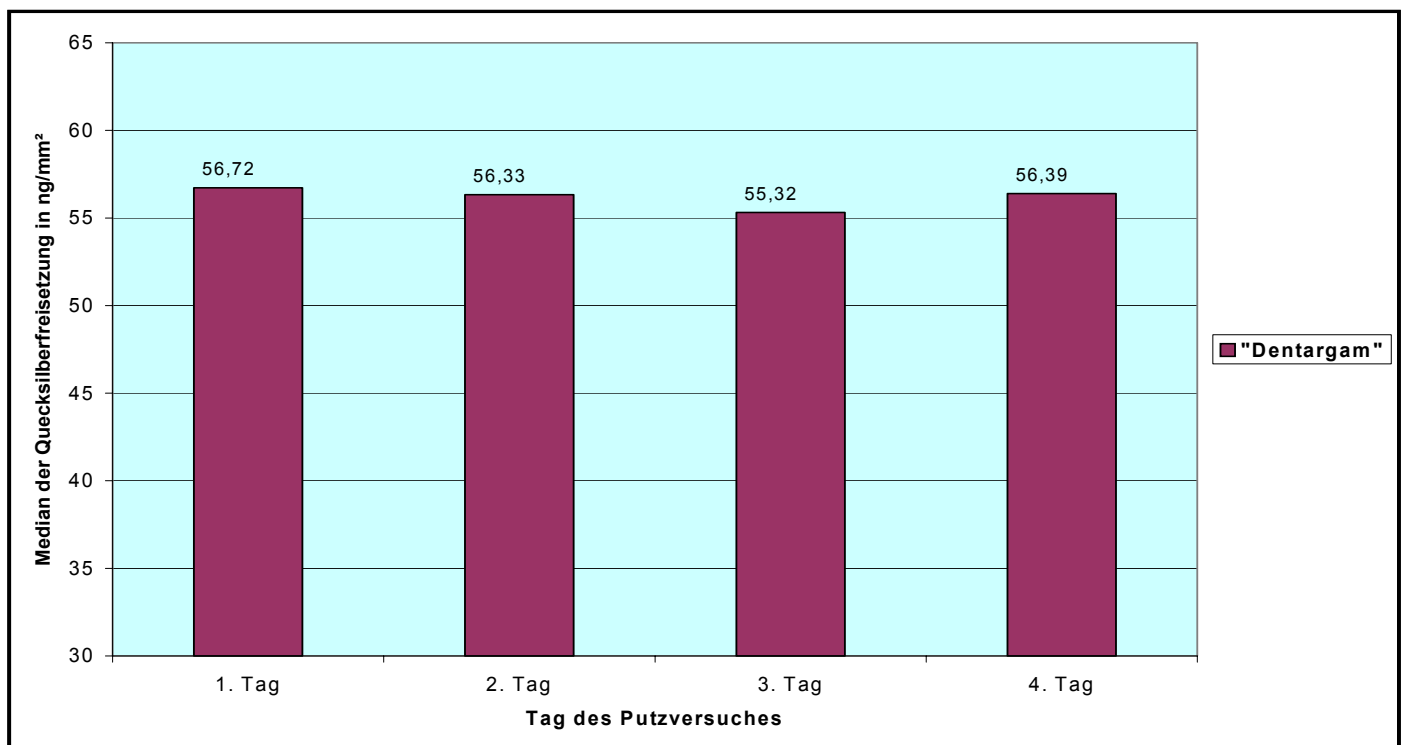


Abbildung 29: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Median) von der Lagerungsdauer unter Verwendung der identischen Amalgamproben und Bürstenköpfe an vier Tagen.

In der Abbildung 29 ist die Quecksilberfreisetzung zum Zeitpunkt der Messung bei Zunahme des Alters der Amalgamprüfkörper dargestellt. Die medianen Quecksilberabgaben sind nahezu gleich.

Würde man die Plateaus der Säulen des zweiten und vierten Tages verbinden, erhielte man eine Gerade, die den ersten Balken schneidet und den dritten überläuft. Das bedeutet, daß die Quecksilberfreisetzung am ersten Versuchstag 0,53 ng/mm² höher und nach 3 Tagen 0,87 ng/mm² niedriger lag als der Durchschnittswert von 56,19 ng/mm². Die größte Abweichung vom Durchschnitt des Quecksilberverlaufes wies der Putzversuch am dritten Tag auf mit Werten von 54,31 bis 56,44 ng/mm².



Bei Betrachtung der Datentabelle (Tabelle 21) lassen sich die Quecksilberwerte der vier Stichproben nicht voneinander trennen. Die Mehrzahl der Daten bewegt sich in einem Streubereich zwischen 54 ng/mm<sup>2</sup> und 58 ng/mm<sup>2</sup>. Ein niedriger Extremwert von 52,35 ng/mm<sup>2</sup> erzeugte der Prüfkörper Nr. „1“ am vierten Versuchstag.

Mit Hilfe der Median- und Perzentilberechnung erhält man einerseits eine Streubereichseingrenzung, andererseits wird die oben genannte mehrgipflige unsymmetrische Verteilung der vierten Meßreihe besser beschrieben und man erhält eine genauere Vorstellung über den Schwerpunkt der Quecksilberwerte. Im Tabellenabschnitt „Median“ und „Perzentile“ taucht der Extremwert nicht mehr auf und die Quecksilberfreisetzungen am vierten Tag vermitteln ein Bild der Übereinstimmung mit den anderen Meßserien.

Es kann nicht differenziert werden, ob die Quecksilberfreisetzung allein durch die identischen Bürstenköpfe oder im Zusammenhang mit den sechs Amalgamproben, die ebenfalls zur Wiederverwendung gebraucht wurden, beeinflußt wird.

Aufgrund der sehr kleinen Differenzen der Quecksilbermeßwerte innerhalb des viertägigen Putzversuches und der Mengenüberlappung der Meßwerte sind die Unterschiede in bezug auf die Quecksilberfreisetzung nicht signifikant ( $p > 0,05$ ).

#### 5.2.1.3.2 Lagerungsdauer der Prüfkörper

Tabelle 22: Die Quecksilberfreisetzung im Abrasionversuch in ng/mm<sup>2</sup> nach 24 Stunden und 240 Stunden Abbindezeit, Angabe von Median und Perzentile.

Prüfkörperlagerung	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
10 Tage ( 240 h ) 1 Tag ( 24 h )	21,94 34,10	25,15 29,70	23,81 35,32	22,74 31,23	24,11 29,70	24,11 31,17	23,96 31,20	22,54 29,70	24,37 34,40
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Messungen fanden unter folgenden Putzbedingungen statt:

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Zeit der Prüfkörperlagerung

2 Hz Putzfrequenz

Zahnpaste „Settima“

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

polierte Amalgamfüllung

1000 Bürstenstriche

100 g Auflage

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam (Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

Die Quecksilberfreisetzung war unter standardisierten Putzbedingungen abhängig von der Lagerungszeit, d.h. dem Alter der Amalgamproben.

Die Abbildung 30 verdeutlicht die unterschiedliche Freisetzung an Quecksilber in Anlehnung an die Lagerungsdauer der Prüfkörper. 240 h (10 Tage) alte Amalgamproben gaben weniger Quecksilber ins Slurry ab als 24 h alte Proben. Der Unterschied der Quecksilberabgabe ist signifikant und beträgt 23,21 %, das entspricht einer numerischen Differenz von 7,24 ng/mm<sup>2</sup>.

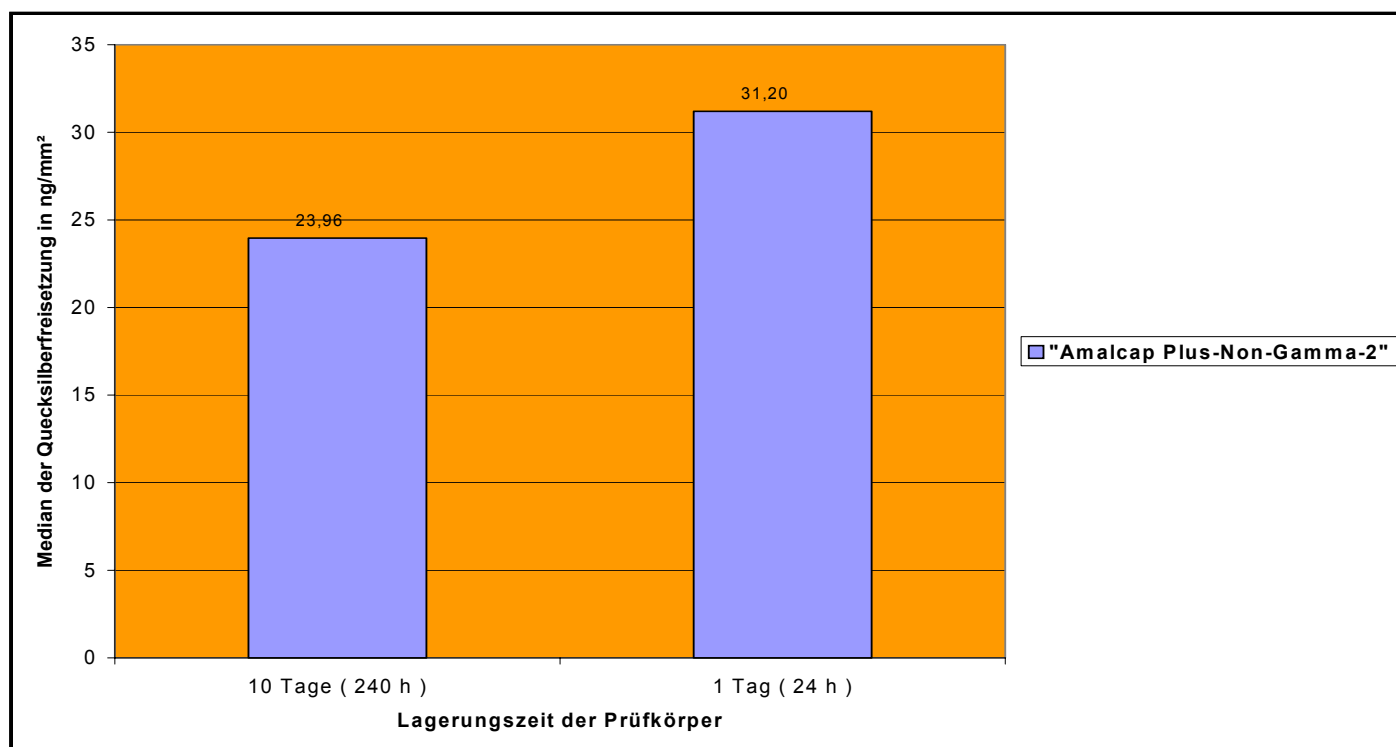


Abbildung 30: Die Abhängigkeit der medianen Quecksilberfreisetzung von der Dauer der Prüfkörperlagerung im feuchten Milieu (Alter der Prüfkörper).

## 5.2.2 Putzstudien unter Verwendung von destilliertem Wasser als Putzmedium

### 5.2.2.1 Auflage auf die Prüfkörper in destilliertem Wasser

Tabelle 23: Die Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> bei zwei verschiedenen Auflagemassen und dem Putzmedium Aqua dest., Median und Perzentile.

Auflage	Datentabelle						Median	Perzentile	
								25%	75%
17,62 Gramm	0,54	0,54	0,60	0,28	0,28	0,62	0,54	0,28	0,61
100 Gramm	3,77	4,98	4,92	4,55	5,12	4,55	4,74	4,36	5,02
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die atomabsorptionsspektrographischen Messungen wurden anschließend nach folgenden Putzbedingungen durchgeführt:

konstant: 10 ml destilliertes Wasser

variabel: Auflage

2 Hz Putzfrequenz

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

polierte Amalgamfüllung

1000 Bürstenstriche

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

Die Quecksilberfreisetzung auf der Amalgamoberfläche wurde durch die Abrasivität des Putzmediums und der Borsten der Bürstenköpfe beeinflusst. Zusammen mit den Hebelarmen der Putzmaschine bilden die Bürstenköpfe die Massenauflage. In der Stopphase der Maschine stehen die Kunststoffborsten senkrecht auf den Amalgamprüfkörpern, wobei die Borstenflächen die Amalgamausdehnungen überdecken. Während des Putzens (Arbeitsphase) bewegen sich alle sechs Bürstenarme parallel und gleichzeitig mit identischer Kraft aus ihrer Ausgangsstellung entlang ihrer Prolongationsachse in linearer Richtung hin und her.

In beiden Putzversuchen wurde der gleiche Typ an Zahnbürstenköpfen („Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“) verwendet. Die Kombination Zahnbürstenkopf (2,1 g) und Hebelarm (48,95 g) stellt die kleinste Auflage mit einer Masse von 17,62 g dar. Die „Gewichtssumme“ der Materialien ist wesentlich größer als die resultierende Auflage. Diese Diskrepanz liegt in der Anordnung der Hebelarme zu den Bürstenköpfen begründet. Der Anpreßdruck kann mit Hilfe von Massenauflagen vergrößert werden. Werden zusätzlich Metallmassen von je 82,38 g auf den Köpfen befestigt, dann erhöht sich die Auflage auf 100 g pro Bürstenarm auf die Amalgamproben.

In diesem Versuch werden die Quecksilberfreisetzungen bei Auflagen von 17,62 g und 100 g gegenübergestellt.

Quecksilber wurde durch die Putzabrasion des Bürstenkopfes „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ und bei zusätzlicher Belastung der Borsten mit 82,38 g frei. In 10 ml destilliertem Wasser wurden bei Verwendung des Bürstenkopfes „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ mit einer Gesamtauflage von 17,62 g Quecksilberspuren in der Höhe von 0,28 bis 0,62 ng/mm<sup>2</sup> nachgewiesen (Tabelle 23). Mit der Erhöhung der Auflage auf 100 g erhöhte sich die meßbare Menge freigesetzten Quecksilbers (Median) auf 4,74 ng/mm<sup>2</sup>, das entspricht einer Erhöhung der Quecksilberfreisetzung um 88,61 % (Abbildung 31).

Aus den vorliegenden Untersuchungen wurde statistisch ermittelt, daß die Quecksilberfreisetzung bei variablen Auflagen in destilliertem Wasser signifikante Unterschiede aufweist.

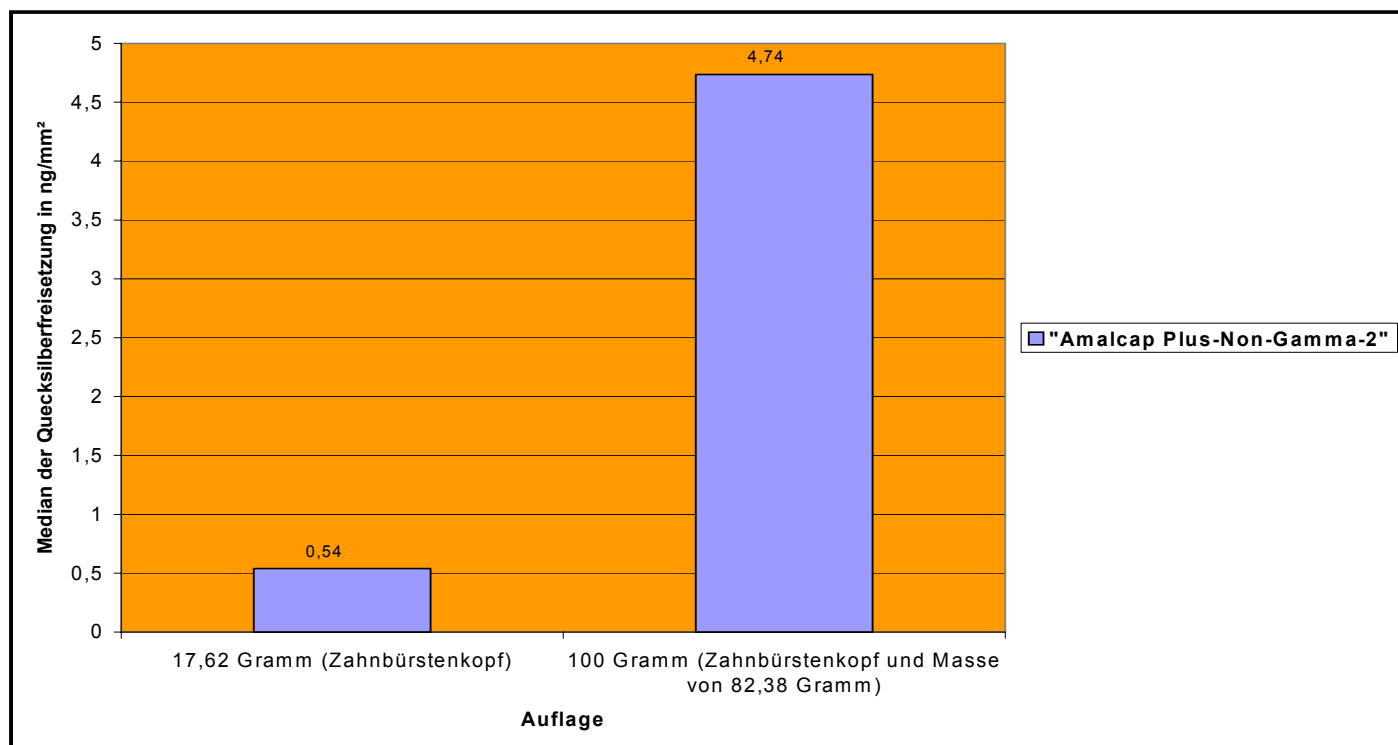


Abbildung 31: Die Abhängigkeit der Quecksilberfreisetzung (Median) von der Auflage (g) der Bürstenköpfe auf die Amalgamprüfkörper unter Verwendung von destilliertem Wasser als Putzmedium.

### 5.2.3 Einfluß der Zahnpflegeprodukte auf die Quecksilberfreisetzung

Tabelle 24: Die Auflistung der 10 Zahnpasten mit Darstellung der Einzelwerte der Quecksilberfreisetzung in ng/mm², Berechnung des Medianes, Angabe der RDA-Bereiche und ergänzende Wiedergabe des entsprechenden RDA-Höchstwertes der Zahnpaste.

Zahnpflegeprodukt	Datentabelle						Median	RDA	Höchstwert RDA
"Smile LCR Smokers Zahnpulver"	40,14	40,14	37,46	42,01	52,17	42,01	41,08	192->250	250
"Dr. Best Zahnweiß"	30,23	31,30	32,64	31,20	29,97	32,38	31,25	180-200	200
"Settima"	34,10	29,70	35,32	31,23	29,70	31,17	31,20	180-200	200
"Blendax Anti Belag"	31,30	31,04	28,10	30,50	30,50	24,35	30,50	100-183	183
"Colgate Total"	23,54	25,15	23,54	24,35	24,35	22,48	23,95	75-82	82
"Putzi"	25,42	18,46	23,81	22,48	20,87	22,48	22,48	65-70	70
"El-ce med Sensitive Plus"	23,81	29,97	20,87	20,33	20,87	24,08	22,34	65	65
"Original Tübinger"	20,33	23,01	20,33	18,84	16,05	16,05	19,59	<5	5
"Blendax Blendl"	6,92	13,38	11,24	15,79	13,25	16,59	13,32	37-50	50
"Oral B Sensitive"	7,22	13,65	12,84	11,24	11,50	7,49	11,37	30-35	35
Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6			

Die Putzversuche wurden unter den nachfolgenden festgelegten Bedingungen durchgeführt. Im Anschluß daran erfolgten die Messungen des Quecksilbers in 1 ml der Abrasionsgemische.

konstant: 10 ml Putzslurry

variabel: Typ des Zahnpflegeproduktes

2 Hz Putzfrequenz

Bürstenkopf „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“

polierte Amalgamfüllungen

1000 Bürstenstriche

100 g Auflage

1 : 9 (Zahnpaste : destilliertes Wasser)

Non-Gamma-2 Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“)

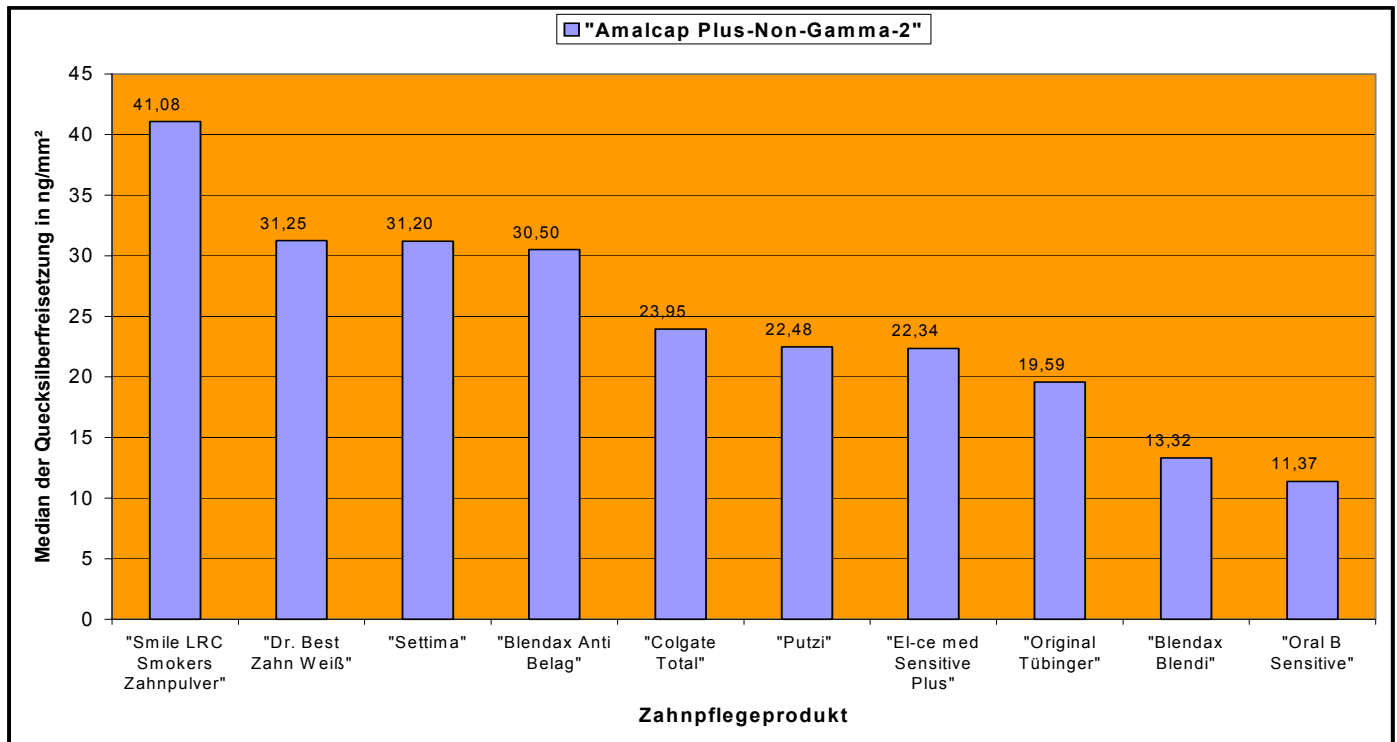


Abbildung 32: Die Abhängigkeit der medianen Quecksilberfreisetzung in ng/mm² vom Zahnpflegeprodukt (9 Zahnpasten und 1 Zahnpulver).

Die Zahnpflegeprodukte nahmen Einfluß auf die Quecksilberfreisetzung aus den Amalgamfüllungen. Mit einem Anteil von 1 ml (ca. 1,6 g) Zahnpaste bzw. Zahnpulver an der Putzflüssigkeit wurde unter standardisierten Versuchsbedingungen Quecksilber zwischen 6,92 und 52,17 ng/mm² abgegeben.

Der H-Test ist für den Vergleich mehrerer unabhängiger Stichproben geeignet. Die 10 Stichproben der Quecksilberfreisetzung unterscheiden sich bei unterschiedlicher Auswahl der Zahnpasten voneinander, jedoch sind die Unterschiede statistisch nicht signifikant.

In der Tabelle 24 sind die Zahnpasten geordnet nach der Menge des freigesetzten Quecksilbers. An oberster Stelle steht das Produkt „Smile LRC Smokers Zahnpulver“, deren Anwendung im Putzgemisch die höchsten Quecksilberabgaben im Median (41 ng/mm²) bewirkte.

Die niedrigste Differenz mit einem Wert von 0,05 ng/mm² wurde zwischen den Produkten „Dr. Best Zahnweiß“ und „Settima“ festgestellt. Die Quecksilberabgaben beider Zahnpasten waren im gleichen Putzversuch nahezu identisch. Dagegen wurde eine deutliche Differenz (9,83 ng/mm²) in bezug auf den Quecksilbermedian zwischen „Smile LCR Smokers Zahnpulver“ und „Dr. Best Zahnweiß“ ermittelt.

Bei Betrachtung der Quecksilberfreisetzung in der Datentabelle stellt man fest, daß die Einzelwerte sehr dicht beieinander liegen und oft übereinstimmen. Kongruente Werte lassen sich vereinzelt innerhalb einer Meßserie unter Verwendung folgender Artikel auffinden: „Smile LCR Smokers Zahnpulver“ (40,14 ng/mm<sup>2</sup> und 42,01 ng/mm<sup>2</sup>), „Blendax Anti Belag“ (30,5 ng/mm<sup>2</sup>), „Colgate Total“ (24,35 ng/mm<sup>2</sup> und 23,54 ng/mm<sup>2</sup>), „Putzi“ (22,48 ng/mm<sup>2</sup>) und „Original Tübinger“ (20,33 ng/mm<sup>2</sup> und 16,05 ng/mm<sup>2</sup>).

Viermalig im gesamten Zahnpastenversuch wurden nahezu identische Einzelmessungen von Quecksilbermengen festgestellt, die von unterschiedlichen Produkten erzeugt wurden (z.B. „El-ce med Sensitive Plus“ und „Original Tübinger“). Sie setzten unter gleichen Bedingungen Quecksilber in einer gleicher Höhe von 20,33 ng/mm<sup>2</sup> frei.

Die Anwendung der Zahnpflegeprodukte ergeben sehr geringe Unterschiede bezüglich der Quecksilberfreisetzung, wenn in absteigender bzw. aufsteigender Reihenfolge die Zahnpasten paarweise miteinander verglichen werden. Auf der Grundlage einer Stichprobenbeschreibung durch das 50 % Perzentil (Median) lassen sich die Zahnpflegeprodukte genauer differenzieren. Die Unterschiede der Medianwerte der Quecksilberfreisetzung werden in der Abbildung 32 graphisch als Säulen dargestellt. Mit Hilfe eines Gitters, das senkrecht auf der y-Achse und parallel zur x-Achse im Diagramm eingezeichnet ist, lassen sich die zehn Zahnpasten in fünf Gruppen einteilen. Die gewählte Klassifizierung segmentiert alle Medianwerte der Quecksilberfreisetzung in fünf gleiche Teile mit einer oberen Grenze von 45 ng/mm<sup>2</sup> und einer Untergrenze von 10 ng/mm<sup>2</sup>. Die berechneten Mediane in den Gruppen weisen keine erheblichen Unterschiede auf; die Werte sind fast gleich groß und liegen in einem Streubereich von 5 ng/mm<sup>2</sup> (Tabelle 25).

Die Parameter Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup> und der RDA-Höchstwert der zugehörigen Zahnpaste können miteinander in Zusammenhang gebracht werden (Abbildung 33). In der Grafik wird eine strukturierte Punktwolke mit einer Vorzugsrichtung von oben links nach unten rechts deutlich. Die Punkte, die exakt übereinander liegen, repräsentieren die Quecksilberabgabe eines Zahnreinigungsmittels bei einem definierten RDA-Wert (Tabelle 24). Mit Unterstützung der Regressionsgeraden durch die Punktwolke wird die Tendenz; je kleiner der RDA-Wert einer Zahnpaste, desto weniger Quecksilber wird freigesetzt, veranschaulicht.

Die Zahncreme „Original Tübinger“ stellte hier eine Ausnahme dar. Sie setzte bei einem RDA-Wert von 5 im Verhältnis zu den meisten anderen Pasten zwar kleine Mengen an Quecksilber (19,59 ng/mm<sup>2</sup>) frei. Bei Betrachtung der Quecksilberabgaben der Zahnpasten „Blendax Blendi“ und „Oral B Sensitive“ und der zugehörigen RDA-Werte von 50 und 35 wäre eine noch geringere Quecksilberfreisetzung bei Anwendung der „Original Tübinger“ zu erwarten gewesen.

Tabelle 25: Klassifizierung der Zahnpflegeprodukte in 5 Gruppen in Abhängigkeit vom Medianwert der Quecksilberfreisetzung in ng/mm<sup>2</sup>.

Gruppennummer	Spannweite in ng/mm <sup>2</sup>	Zahnpflegeprodukt
1	10 – 15	„Oral B Sensitive“ „Blendax Blendi“
2	15 – 20	„Original Tübinger“
3	20 – 25	„El-ce med Sensitive Plus“ „Putzi“ „Colgate Total“
4	30 – 35	„Blendax Anti Belag“ „Settima“ „Dr. Best Zahnweiß“
5	40 – 45	„Smile LCR Smokers Zahnpulver“

Da die Streuung der Quecksilberfreisetzung zufallsbedingt ist und eine Normalverteilung angenommen wird, kann eine Regressionsanalyse den Zusammenhang der beiden Parameter auf Grundlage einer linearen Beziehung zeigen. Der Regressionskoeffizient dieses Versuches beträgt  $r^2 = 0,715$ . Das Ergebnis liegt über dem Wert 0,6 und besitzt ein positives Vorzeichen. Der Wert steht für eine schwache Abhängigkeit zwischen der Quecksilberfreisetzung und dem RDA-Wert, gleichzeitig stellt sich der Zusammenhang als positiv dar.

Wie schon oben beschrieben, nimmt die „Original Tübinger“ in bezug auf den RDA-Wert eine Sonderstellung ein. Bei einer Vernachlässigung dieser Zahncreme im Rahmen der Regressionsanalyse würde in der statistischen Modellzusammenfassung der Koeffizient um 0,132 zunehmen und 0,847 ( $r^2$ ) betragen. Da  $r^2$  nun näher bei Eins liegt, wäre die Abhängigkeit der beiden Parameter stärker ausgeprägt.

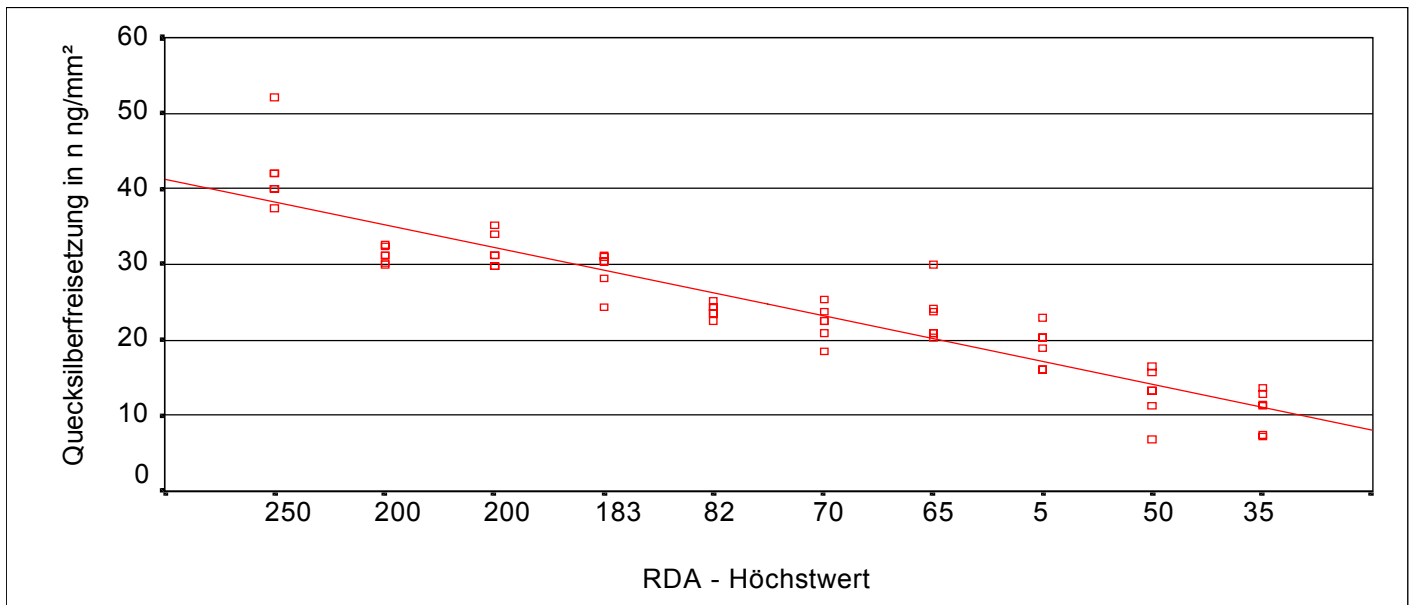


Abbildung 33: Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Quecksilberfreisetzung und dem RDA-Höchstwert von 10 Zahnpasten, Einzeichnung der Regressionsgeraden durch den Schwerpunkt der Stichproben.

### 5.3 Oberflächenrauigkeit der Amalgamprüfkörper

Es wurden von ebenen, durch Brünieren, Finieren und Polieren unterschiedlich rauhen Amalgamoberflächen Linienscans und Flächenscans hergestellt. Mit Hilfe der berührungslosen Erfassung der Oberflächenprofile und Rauigkeiten mit dem optoelektrischen Meßgerät „UBM“ konnten zu den jeweiligen Profilzeichnungen bzw. Profilschnitte die Rauwerte zahlenmäßig ermittelt werden. Die Rauigkeit und Welligkeit wurden mittels Filterung voneinander getrennt. Gegenstand hier ist die Bestimmungsgröße zur Bewertung und Beschreibung der Rauheit der betrachteten Amalgamoberfläche, die als Amplitudenparameter oder Senkrechtkenngrößen in vertikaler Richtung bezeichnet werden.

Die Behandlung der noch nicht ausgehärteten Amalgamoberfläche mit glatten Spatelinstrumenten und zylinderförmigen Stopfern unterschiedlicher Größe im Anschluß an die Füllungsapplikation verbesserte die Oberflächenglätte gegenüber unbehandelten Legierungsoberflächen.

Im Durchschnitt war die Amalgamoberfläche beim Nachglätten (Burnishing) im Linienscan gegenüber hochglanzpolierten Füllungen 18 mal und im Vergleich zur finierten Metalloberfläche im Mittel 8 mal rauher (Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36).

Bei Betrachtung der ermittelten Werte der maximalen Einzelrauheitstiefe ( $R_{max}$ ) und mittleren Rauigkeit ( $R_a$ ) in der Linien- und Flächenzeichnung ergab sich eine fortlaufende Senkung der Rauheiten mit folgender Reihenfolge: brünierte bzw. unpolierte (Abbildung 34 und 38), finierte (Abbildung 36) und polierte Amalgamoberfläche (Abbildung 35 und 39). Die größten Unterschiede waren bei den flächigen Profilometriemessungen erkennbar ( $\bar{R}_a = 5,2 \mu m$ ;  $\bar{R}_{max} = 46,33 \mu m$ ).



Nach Auswertung der linearen Taststrecken fallen die Unterschiede ebenfalls deutlich hinsichtlich der unterschiedlichen Politurverfahren aus ( $\text{ØRa} = 2,79 \mu\text{m}$ ;  $\text{ØRmax} = 13,58 \mu\text{m}$ ).

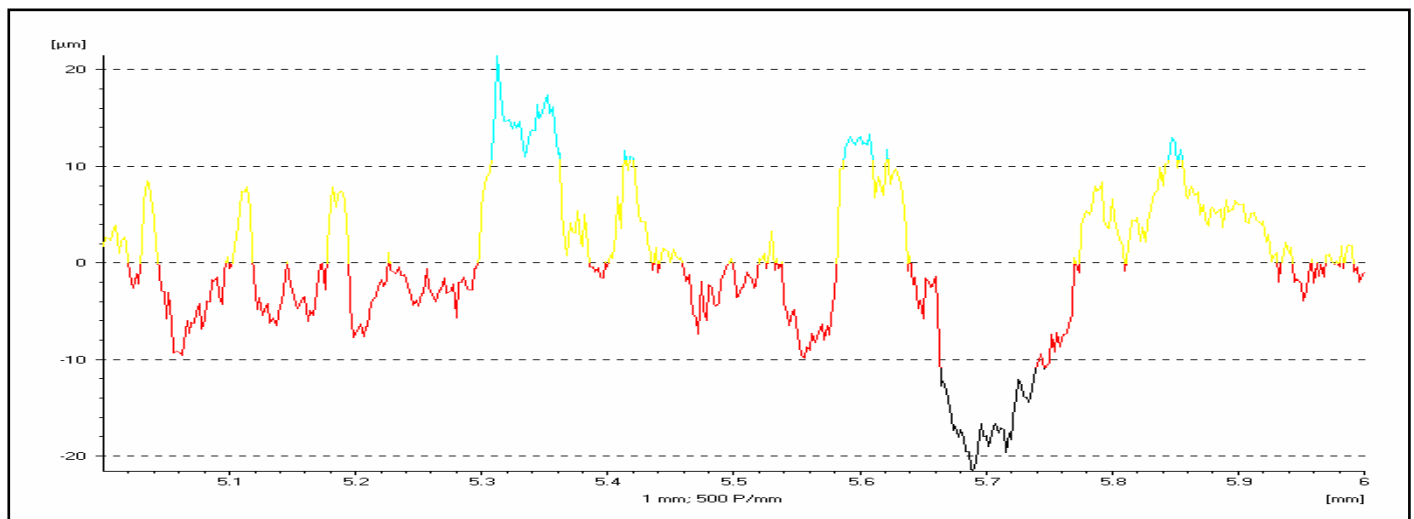


Abbildung 34: Tastschnitt rechtwinklig zur Schnittfläche einer 24 h alten unpolierten, brünierten Gamma-2-freien Amalgamoberfläche („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“),

$R_{\text{max}} = 22,67 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 4,42 \mu\text{m}$ .

Das Ergebnis der Flächenzeichnungen von unpolierten und polierten Oberflächen ergab, daß der Unterschied in bezug auf den Mittenrauhwert  $R_a$  doppelt so groß ist als der bei den Linienscans errechnete. Der Faktor des arithmetischen Mittels der Abweichungen des Rauheitsprofils von der mittleren Linie erhöhte sich von 18 auf den Wert 34 (Abbildung 38 und Abbildung 39).

Die Kurvenverläufe aller Profilometriezeichnungen sind farblich mit maximal 4 Farben (rot, gelb, blau und schwarz) unterlegt. Die Oberflächentopographie der polierten Amalgamfüllung sowie der hochglanzpolierten Metallfüllung nach mechanischer Putzeinwirkung ist zwar vielgestaltig, doch die Gestaltsabweichungen von der Mittellinie hinsichtlich der maximalen Einzelrauhtiefe  $R_{\text{max}}$  sind weniger gravierend als die Wiedergabe der anderen profilometrisch erfaßten Oberflächen. Eine Farbangabe von rot und gelb entspricht einer geringen Abweichung des Profils bzw. Unebenheit der Oberfläche.

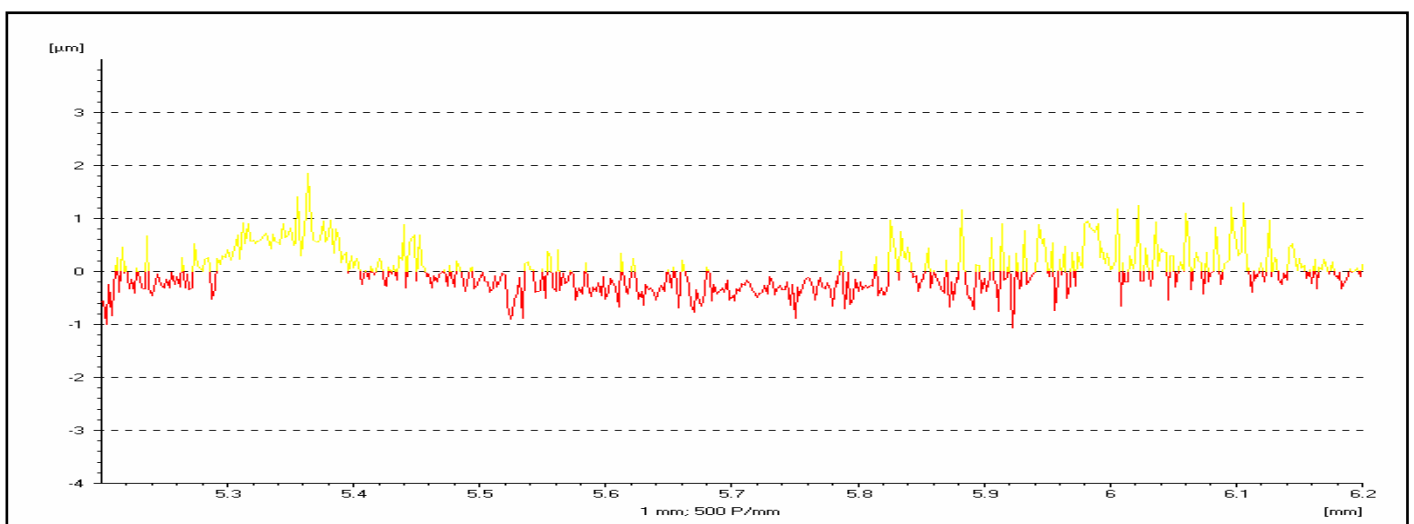


Abbildung 35: Linienzeichnung einer „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“-Amalgamoberfläche nach der Hochglanzpolitur mit Silikonpolierern unterschiedlicher Körnung und Ziegenhaarbürste,

$R_{\text{max}} = 2,3 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 0,24 \mu\text{m}$ .

In den Linienscans (Abbildung 35 und Abbildung 37) wurden die kleinsten Einzelrautiefen  $R_{\max} = 2,3 \mu\text{m}$  und  $R_{\max} = 2,34 \mu\text{m}$  angetroffen. Das bedeutet einerseits, daß der Unterschied der maximalen Rauheiten bei einer polierten Amalgamoberfläche sehr gering im Vergleich zu einer vormals polierten, doch nach Putzeinwirkung abradierten Oberfläche ist ( $0,04 \mu\text{m}$ ). Andererseits fallen die Differenzen der Absolutbeträge aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie dieser Oberflächen innerhalb der Gesamtstrecke ( $R_a$ ) größer aus ( $0,1 \mu\text{m}$ ). Hingegen weisen die Profilzeichnungen mit vierfacher Farbangabe größerer Spitzenrauheiten auf (Abbildung 34 und Abbildung 36).

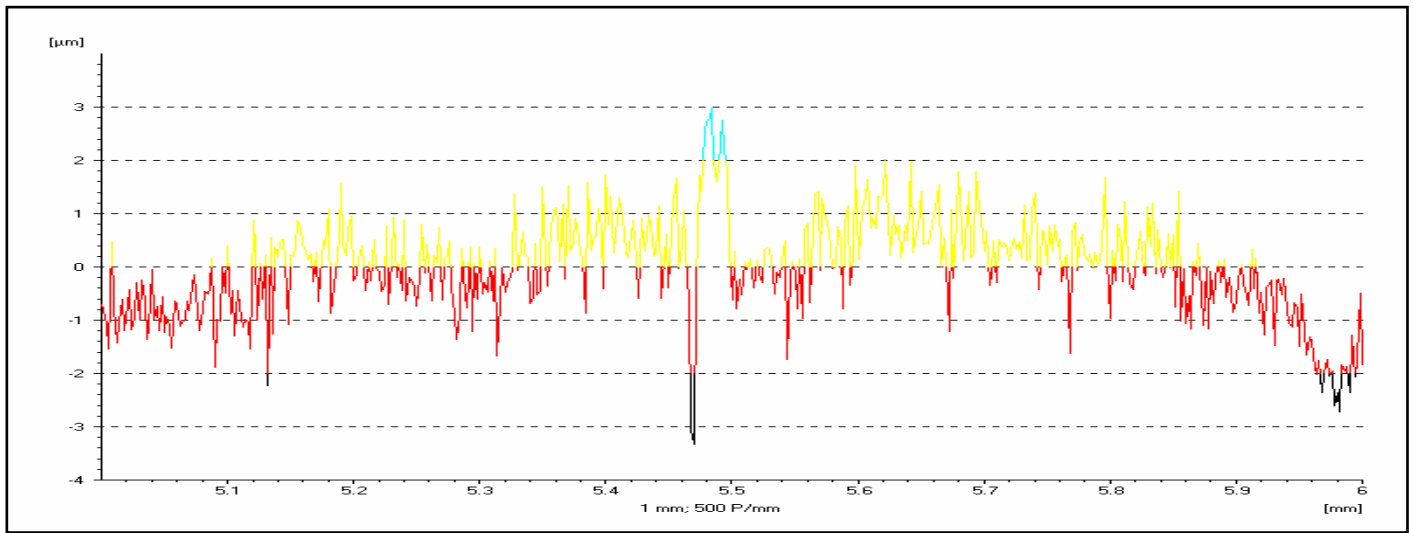


Abbildung 36: Oberflächenprofilzeichnung einer feinierten Amalgamfüllung („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“),  $R_{\max} = 6,31 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 0,54 \mu\text{m}$ .

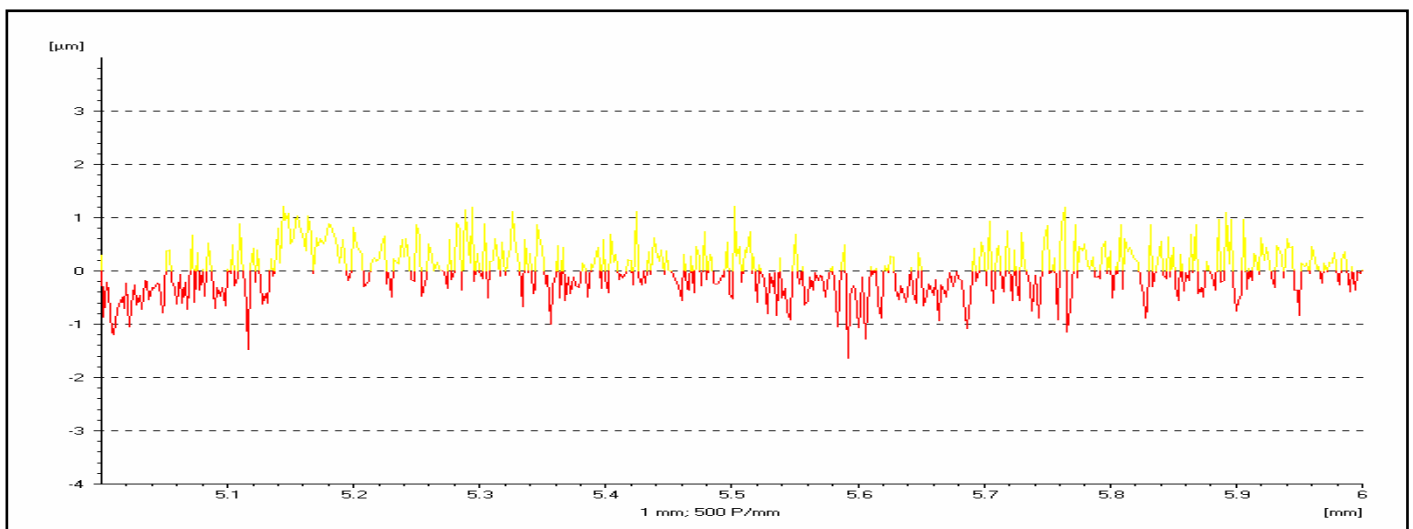


Abbildung 37: Linienscan unmittelbar nach 4000 Bürstenstrichen mit einer mittelharten Zahnbürste („Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“) und stark abrasiven Zahnpaste („Settima“) bei einer Putzfrequenz von 2 Hz und 100 g Auflage auf den Gamma-2-freien Amalgamprüfkörper,

$R_{\max} = 2,34 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 0,34 \mu\text{m}$ .

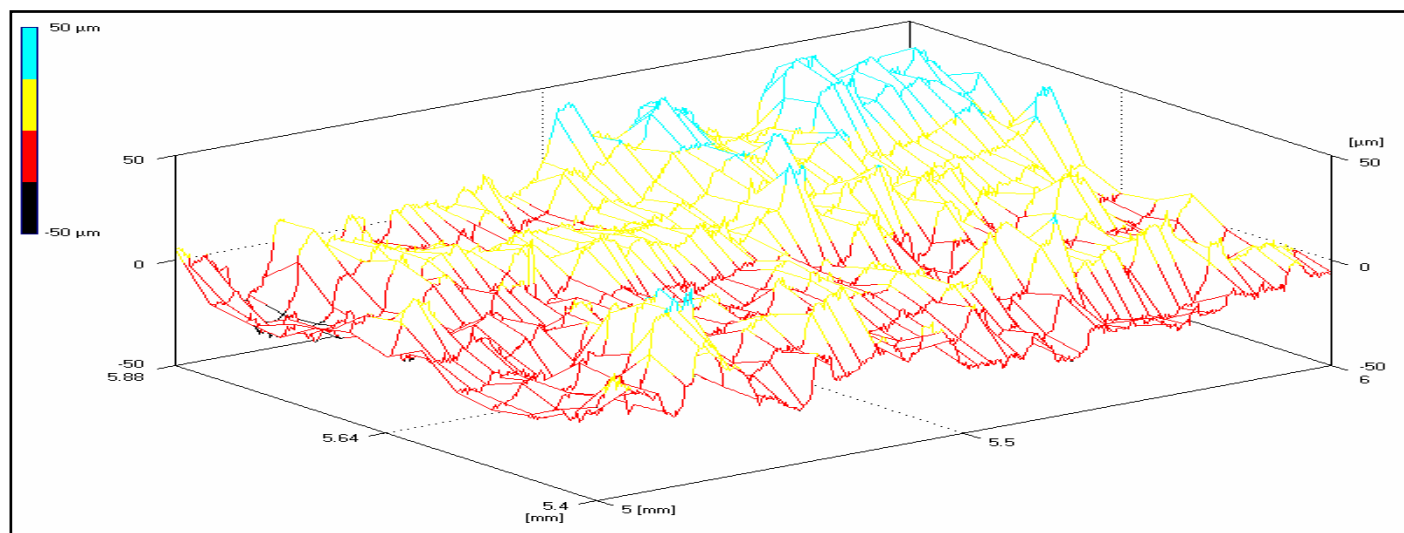


Abbildung 38: Flächenausschnitt aus einer unpolierten Gamma-2-freien Amalgamoberfläche nach Bearbeitung durch Burnishing,  $R_{max} = 50,02 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 5,36 \mu\text{m}$ .

Um einen Einblick in die Veränderung einer Gamma-2-freien Amalgamfüllung unmittelbar nach Beendigung des Abrasionsversuches bei 4000 Bestreichungen mit der Zahnbürste in Kombination mit einer Zahnpastenaufschwemmung zu erhalten, wurde von der Metalloberfläche ebenfalls eine Linienprofilzeichnung erstellt (Abbildung 37). Anhand des Profilometriebefundes der Linienzeichnung nach Einwirkung der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ und Zahnpaste „Settima“ ist das Ausmaß der Putzwirkung auf einer polierten Amalgamoberfläche wesentlich stärker ausgeprägt als auf einer Vergleichsoberfläche ohne Putzeinwirkung. Die gemittelte Rauigkeit ( $R_a = 0,34 \mu\text{m}$ ) ist nach dem einmaligen Putzversuch bei 4000 Bürstenstrichen  $0,1 \mu\text{m}$  rauher als nicht mechanisch beanspruchte frisch gestopfte nach 24 Stunden alte polierte Füllungen ( $R_a = 0,24 \mu\text{m}$ ), aber im Durchschnitt  $0,2 \mu\text{m}$  glatter als finierte Amalgamoberflächen ( $R_a = 0,54 \mu\text{m}$ ).

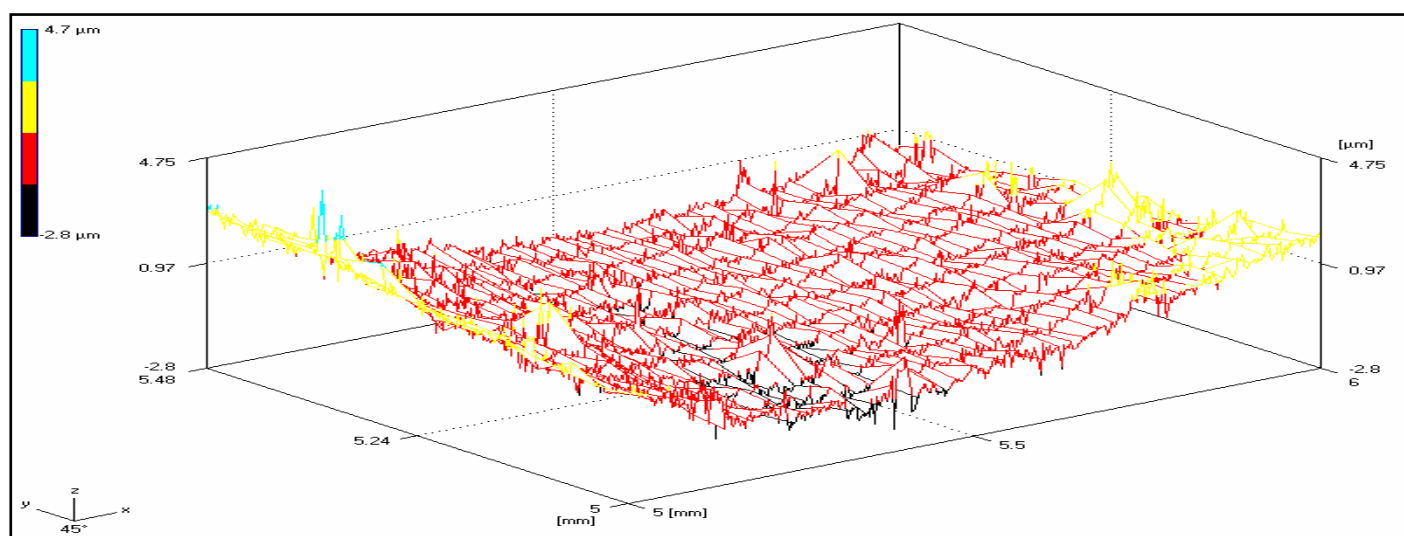


Abbildung 39: Einfluß der mechanischen Putzwirkung auf die Rauheit einer polierten Amalgamoberfläche („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“). Gegenüber der unpolierten Oberfläche (Abbildung 38) ist eine deutliche Reduktion der Rauheit zu erkennen,  $R_{max} = 3,69 \mu\text{m}$ ;  $R_a = 0,16 \mu\text{m}$ .

## 5.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden unpolierte, finierte und polierte 24 h alte Amalgamoberflächen der Gamma-2-freien Legierung „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ dargestellt.

Die Betrachtung der Oberfläche unpolierter Amalgamproben im Vergleich zu polierten und finierten Amalgamfüllungen macht deutlich, daß die Porosität unbehandelter Metalloberflächen am stärksten ausgeprägt ist (Abbildung 40, siehe Pfeile). Die rauhe Oberfläche ist mit einer Sandpapier-ähnlichen Struktur vergleichbar.

Nach dem Glätten der Amalgamoberfläche mit einem 32fach gewendelten Hartmetallfinierer konnte das Amalgam im Zuge der Materialveredelung nachgearbeitet und korrigiert werden. Die Amalgamüberschüsse sind nach der Bearbeitung mit dem verzahnten Finierer deutlich reduziert (Abbildung 42). Die Amalgamoberfläche weist einerseits optimale Schnittstellen mit geringer Rillenbildung auf. Andererseits lassen sich an einigen Stellen grubenförmige, scharf umgrenzte Einbrüche bzw. Schwingungslinien erkennen, die senkrecht zur Bearbeitungsrichtung wellig verlaufen und eine schuppige Oberfläche erzeugen (Abbildung 42, siehe Pfeile). Weiterhin zeigen sich parallel angeordnete Riefen, die Ausdruck der Abtragswirkung und Schwingung der Werkzeugschneide des Metallfinierers bzw. Winkelstücklagers sind.

Nach der Hochglanzpolitur mit Silikongummipolierern erscheint die oberste Amalgamschicht eingeebnet, die Überschüsse sind vollständig beseitigt. Die Amalgamschnittfläche weist eine einheitliche Struktur von minimaler Rauhtiefe auf. Das Phasenbild in der Abbildung 41 dieser 24 Stunden alten Amalgamlegierung zeigt eine ring- bzw. schalenförmige Felderung der Asgar-Mahler-Reaktionszonen, die vorwiegend mit kugelförmigen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  Partikeln der  $\eta$ -Phase begrenzt werden (siehe Pfeile) (39).

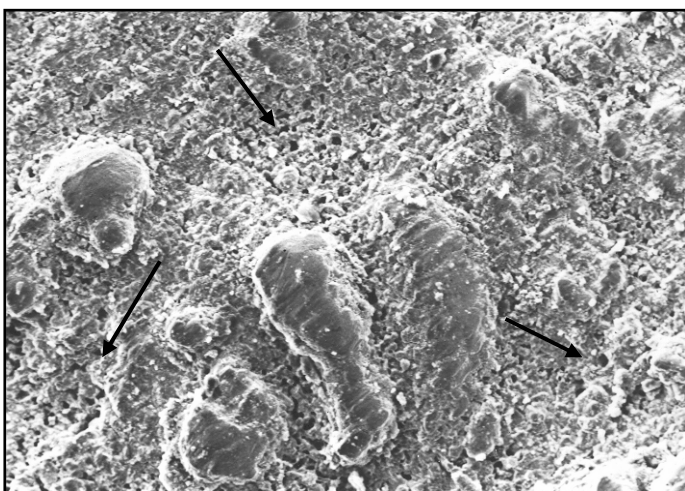


Abbildung 40: Oberfläche einer frisch gestopften unpolierten Gamma-2-freien („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) Amalgamfüllung nach dem Erhärten unter dem REM bei 372facher Vergrößerung.

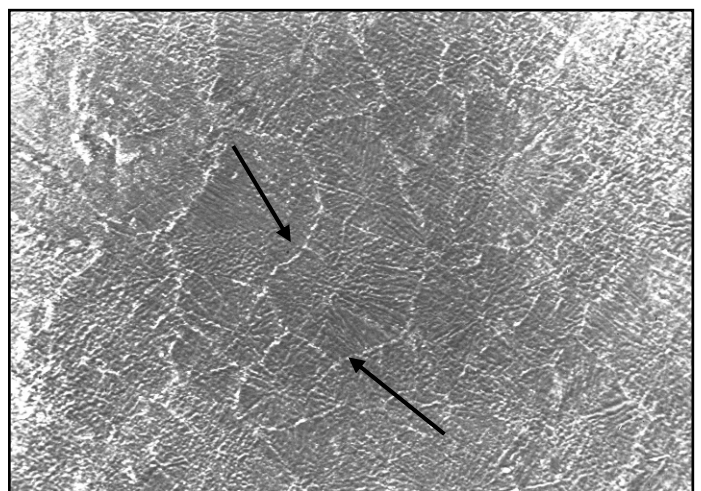


Abbildung 41: REM-Aufnahme einer 24 Stunden alten Gamma-2-freien Amalgamoberfläche („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) nach Politur mit Abrasivgummi-Polierern und Ziegenhaarbürste bei 386facher Vergrößerung.

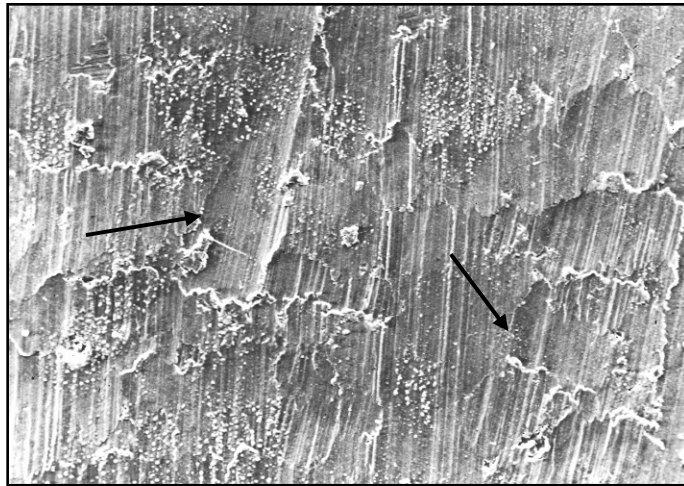


Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Bild einer 24 h alten finierten Amalgamfüllung („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) bei 394facher Vergrößerung.

Die drei nachfolgenden Fotografien der Gamma-2-freien polierten Amalgamprüfkörper wurden unmittelbar nach dem Putzen mit der Zahnpaste „Settima“ bei einer Putzfrequenz von 2 Hz, Zahnpaste-Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 9 und 100 g Massenaufgabe festgehalten. Unterschiede zwischen den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hinsichtlich der Putzbedingungen bestehen in der Verwendung der Zahnbürstenart („TePe Select Special care“ bzw. „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“), Bürstenstrichanzahl (1000 bzw. 4000) und resultierenden Putzdauererhöhung von 8,33 auf 33,33 min. Die plastische Darstellung der Oberflächen ermöglicht einen konkreten Vergleich und subjektive Bestimmung der Putzwirkungen.

In der Abbildung 43 wird die Oberflächenstruktur einer Amalgamfüllung nach dem Abrasionsversuch mit einer mit weichen Kunststoffborsten versehenen Zahnbürste „TePe Select Special care“ und stark abrasiven Zahnpaste „Settima“ dargestellt. Optisch erscheint die ungleichmäßig geriefte Oberfläche mit Quecksilbermassierung in den Ringen (siehe schwarze Pfeile) im Vergleich zu unpolierten Amalgamproben relativ glatt. Es zeigen sich vereinzelt geringe Abtragungen mit feiner Stippelung. Die Prophylaxezahnbürste verursacht in Kombination mit der Zahnpastenaufschwemmung feinste Schleifriefen (siehe roter Pfeil).

Im Gegensatz dazu treten die Schleifspuren nach Anwendung der Kurzkopfzahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel“ deutlicher hervor (Abbildung 44). Die glatte Metalloberfläche demonstriert, abgesehen von einigen Kratzern in Putzrichtung (siehe Pfeil), ein gleichmäßiges Schliffbild. Quecksilberperlen durchsetzen die Amalgammatrix spärlich. Die Ringe bzw. Umhüllungsphasen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sind nur andeutungsweise zu erkennen.



Der einmalige Putzvorgang nach 4000 Bürstenstrichen bei mechanischer Einwirkung der Zahnbürste mit mittelharten abgerundeten Borsten und Abrasivzahnpaste erzeugt auf dem rasterelektronenmikroskopischen Bild eine stärkere Aufrauhung mit deutlich unterschiedlichen Kratzspuren, die im Vergleich zur vorangegangenen Aufnahme tiefer, breiter und in ihrer Anzahl vermehrt dargestellt sind (Abbildung 45, siehe Pfeil). Die Auswirkungen auf der Amalgamoberfläche erweisen sich als aggressiv mit starken Aufrauhungen. Dieser REM-Befund verrät jedoch nicht, ob die oberflächlichen Metalldeformationen im Zusammenhang mit Substanzverlusten steht.

Mit der Intensivierung der mechanischen Abrasionswirkung im Putzversuch verändert sich zunehmend die Oberflächenrauigkeit auf den standardisierten REM-Bildern. Die Veränderung wechselt von leicht erkennbaren Rauigkeiten einiger Putzfelder bis hin zu großen Rauigkeiten, die über die ganze Fläche mit Eintrübung und Defektbildung in der Amalgamoberfläche verteilt sind. Je stärker die morphologische Struktur des Amalgams von Schleifspuren durchzogen ist, desto weniger Quecksilbermassierungen bzw. Quecksilberperlen befinden sich auf der Außenseite der Amalgamoberfläche.

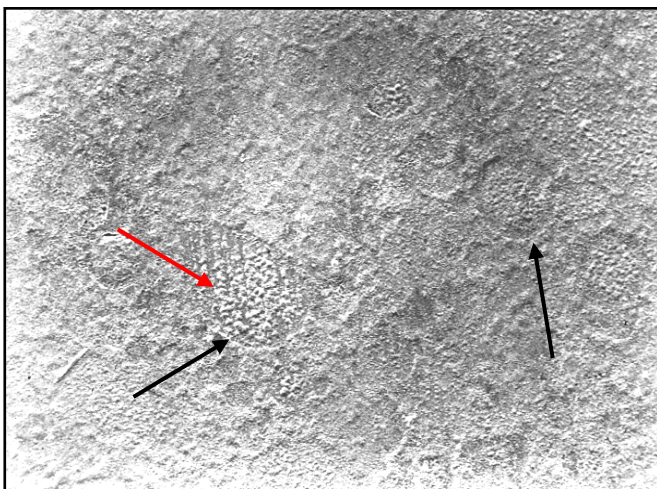


Abbildung 43: REM-Aufnahme einer Amalgamfüllung („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) nach dem Putzen mit der Zahnbürste („TePe Select Special care“) und Zahnpaste „Settima“ nach 1000 Bürstenstrichen (394facher Vergrößerung).

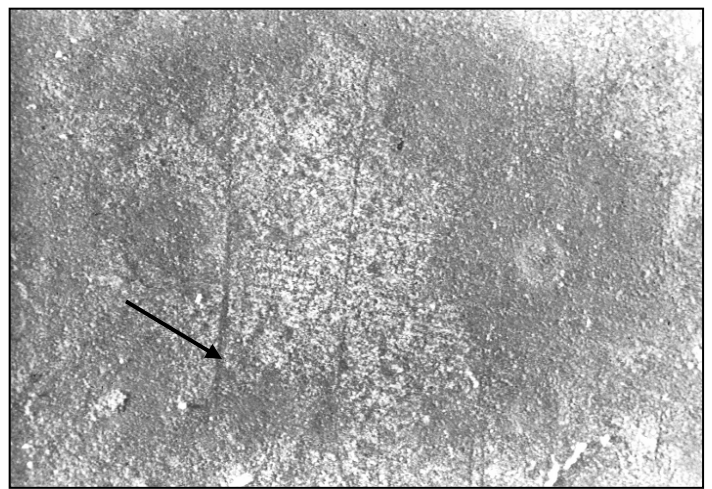


Abbildung 44: Oberfläche einer Gamma-2-freien Amalgamlegierung unter dem REM nach dem Putzvorgang bei 1000 Bürstenstrichen unter Verwendung der Zahnbürste („Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“) und der Zahnpaste „Settima“ (395fache Vergrößerung).

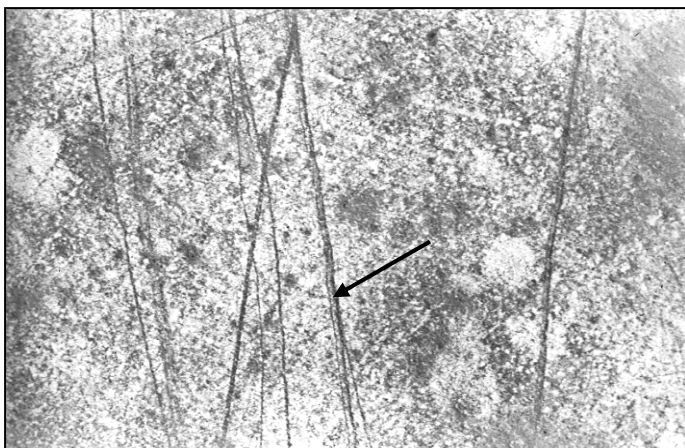


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme unter 395facher Vergrößerung nach dem Putzen der Amalgamfüllung („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) mit der Zahnbürste („Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“) und Zahnpaste „Settima“ bei 4000 Bürstenstrichen.

## 6. Diskussion

### 6.1 Messungen von Blindwerten der Reagenzien und der verwendeten Materialien zur Bestimmung der Quecksilbermenge in wässrigen Lösungen

Für die Voruntersuchungen zur Bestimmung der Blindwerte wurde destilliertes Wasser als Medium für den Putzslurry verwendet.

Der natürliche Speichel beginnt bereits nach wenigen Stunden Inkubationszeit zu gären (100). Außerdem lassen sich große Mengen an natürlichem Speichel schwer gewinnen. Es mußte ein Mittel gefunden werden, das eine Denaturierung des Eiweißes und die Gärung unterdrückt. Polyhydroxybutyratester (PHB-Ester), wie p-Hydroxybenzoesäuremethylester (Nipagin) und p-Hydroxybenzoesäurepropylester (Nipasol) konservieren den menschlichen Speichel. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften schwanken und werden von vielen Faktoren beeinflusst, wie z.B. Tageszeit und Hungergefühl (49,100). Diehl (24) verglich destilliertes Wasser, Ringerlösung, HCL-Lösung und künstlichen Speichel in bezug auf die Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen miteinander. Da die Quecksilberdiffusion aus Amalgamfüllungen unabhängig von der umgebenden Flüssigkeit konstant bleibt (24,95) und der menschliche Speichel für die durchzuführenden Untersuchungen unbrauchbar ist, ließen sich alle Lösungen durch Aqua dest. ersetzen.

Die Bestimmung der Quecksilberkonzentrationen in der Abrasionsflüssigkeit wurde mit der flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie (ASS) durchgeführt. Bei der Analysemethode wurde jeweils der Gesamtgehalt an Quecksilber in 1 ml der Probe bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer Kalibrierung mit wässrigen Lösungen (3). Destilliertes Wasser hatte sich als Trägermedium für das gelöste bzw. abradierete Quecksilber bewährt (24,60,100,132).

Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse war es erforderlich, die Rahmenbedingungen für den Versuchsablauf so weit wie möglich zu standardisieren. Von großer Bedeutung war die Quecksilberfreiheit der Reagenzien, angewandten Materialien und Kunststoffkörper.

In den Untersuchungen wurde festgestellt, daß jede neu benutzte, mit destilliertem Wasser gefüllte Flasche zum Anmischen des Putzslurrys kein Quecksilber enthält. Weiterhin wurde keine Quecksilberabgabe aus den 10 Zahnpasten innerhalb einer 24 Stunden Inkubation in Aqua dest. nachgewiesen. Die Putzwannen für die Amalgamproben, Zahnbürstenhalter, Zahnbürstenklemmstücke, Klemmstückschrauben, Metallmassen und die Zahnbürstenköpfe enthielten in ihrer Zusammensetzung ebenfalls kein lösbares Quecksilber.

Das Material „Epofix-HQ“ konnte für die Putzversuche nicht verwendet werden, da Spuren von Quecksilber aus dem Gefüge in Lösung gehen. Hingegen gab das Epoxidharz „Spezi-Fix-20“ während der Lagerung in destilliertem Wasser sowie bei mechanischer Einwirkung durch Putzabrasion (mit und ohne Zusatz der Zahnpaste „Settima“) kein Quecksilber frei.

Die Versuchsergebnisse wurden somit nicht durch andere Quecksilberquellen belastet. Das nachgewiesene Quecksilber innerhalb der Hauptversuche stammte somit ausschließlich aus den Amalgamproben.

Der Kunststoff „Spezi-Fix-20“ läßt sich leicht bearbeiten und eignet sich hervorragend zur Aufnahme des Amalgams (97). Die Transparenz des Harzes ließ eine gute Beurteilung der Amalgamränder beim Stopfvorgang und während der Politur zu. Zwischen dem Kunststoff und dem Amalgam bestand keine chemische Verbindung; Amalgamrückstände konnten bei der Bearbeitung mühelos entfernt werden.

LUSSI und SCHOENBERG (90) sowie SCHLESIGER (132) verwendeten als künstliche Kavitäten Plexiglaswürfel für die Aufnahme von Amalgam zur Bestimmung der Quecksilberabgabe. Die zylindrischen Kavitäten hatten ebenfalls einen Durchmesser von 8 mm, nur die Tiefe der Bohrung mit 5 mm war größer als in dieser Studie (ca. 2 mm).

In einer Testreihe über die Quecksilberfreisetzung aus Dentalamalgamen stellten BERGLUND und MOLIN (10) fest, daß keine Korrelation zwischen dem Volumen einer Amalgamfüllung und der Quecksilberabgabe besteht. Hingegen beeinflußt die Amalgamoberfläche bzw. die Anzahl der Oberflächen die Quecksilberfreisetzung positiv, es besteht eine signifikante Korrelation ( $r = 0,65$ ).

Vorgaben zur Prüfkörperherstellung aus Amalgam ohne Materialfassung, wie sie in der Deutschen Industrienorm (DIN, 27) dargestellt und von MEYER et al. (102) vorgenommen wurden, schied für die eigenen Tests aus. Die vorliegende in vitro Methode verlangte eine problemlose Handhabung und Halterung der Probekörper, leichte Oberflächenbearbeitung der Amalgamfüllung ohne zusätzliche Halteelemente, gut zu fixierende Kunststoffkavitäten zum Einlegen in die Putzcontainer und die Möglichkeit zur Reinigung der Amalgamprüfkörper. Die Prüfkörper ließen sich in der gewählten Methodik trotz zuverlässiger Arretierung während des Putzversuches leicht aus den Acrylglaswannen lösen.

## **6.2 Reinigung der mit Quecksilber belasteten Materialien**

Die Erarbeitung einer in vitro Methode zur Bestimmung der Quecksilberfreisetzung im Putzslurry erforderte einen Reinigungsvorgang, der nach einem Putzversuch das Zahnpastengemisch vollständig von den Wänden der 6 Acrylglaswannen und Oberflächen der 30 Stabilisierungselemente entfernt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wurden die gleichen aus Kunststoff bestehenden Putzmaschinenelemente für jeden Abrasionsversuch wieder verwendet. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch die Anheftung von Amalgampartikeln und Quecksilberrückständen an den Kunststoffoberflächen zu vermeiden, wurden die Elemente in destilliertem Wasser gewaschen, im Ultraschallbad behandelt und danach im Spülautomaten gesäubert. Die restliche Zeit bis zum nächsten Versuchsbeginn trockneten die Arbeitsmaterialien bei Zimmertemperatur unter Abdeckung gegen Flugstaub an der Luft.



In der Literatur wurden verschiedene Verfahren zur Beseitigung des Quecksilbers von den Oberflächen der Materialien beschrieben. OKABE et al. (111) benutzten als Reinigungsmittel zwei unterschiedliche Lösungen mit einem jeweils 10%igen Anteil der Säuren HCL und HNO<sub>3</sub>. Vier Waschvorgänge mit dieser 15 ml Säurelösung wurden für jeweils 24 Stunden durchgeführt und danach mit destilliertem Wasser gespült. Es wurde nachgewiesen, daß mehr als 55 % der insgesamt freigesetzten Quecksilberionen aus Amalgamproben an den Wänden festhafteten. In einer weiteren Studie von FERRACANE et al. (33) erfolgte die Quecksilberrückstandseseitigung ebenfalls mit einer Kombination verschiedener Säuren. Auch sie bestimmten quantitativ das gelöste Quecksilber in einer Wasch- und Testlösung. Die Messungen ergaben, daß in ähnlichem Ausmaß wie von OKABE et al. (111) angegeben, nahezu 50 % der freigesetzten Quecksilbermenge an Kunststoffoberflächen adsorbiert wurde. Kleinere Werte wurden bei der Verwendung von Glasbehältern nachgewiesen. Amalgampartikel bzw. Quecksilber lassen sich ebenfalls unter fließendem Wasser oder durch eine Behandlung der Amalgamprüfkörper im Ultraschallbad oder Aceton entfernen. Eine Reinigung mit konzentriertem Ammoniak und Schwefelsäure sowie eine Alkoholwaschung werden ebenfalls empfohlen (102).

Nach einer 21tägigen Lagerung von Amalgamproben in Polyethylengefäßen, gefüllt mit destilliertem Wasser, geht Quecksilber zu 18 % in die Dampfphase über und wird zu 77 % an den Oberflächen adsorbiert. Die Zugabe verschiedener Konservierungsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumdichromat und Wasserstoffperoxid (HNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) verringerten das Quecksilberdefizit auf bis zu 5 % an den Wänden, dadurch geht kein Quecksilber beim Verdampfen verloren (84). LUSSI und SCHOENBERG (90) reduzierten den Verlust durch Zugabe von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und HNO<sub>3</sub> und reinigten die Probekörper von restlichen Amalgampartikeln mit ölfreier Pressluft.

Die Quecksilberadsorption an Oberflächen wie Acrylglas und Kunstharz wurde in dieser Studie bestätigt. Vergleicht man die maximale Summe der Quecksilberkonzentrationen in der Reinigungslösung (5,51 ng/ml + 2,01 ng/ml = 7,52 ng/ml) mit der höchsten gemessenen Konzentration (698,07 ng/ml) innerhalb der Hauptversuche, so ergibt sich eine verbleibende Adsorption des Quecksilbers von maximal 1,1 %. In den Waschlösungen wurden stark voneinander abweichende Mengen an Quecksilber gefunden (0,54 bis 5,51 ng/ml). Die Untersuchungen gaben keinen Hinweis darauf, wie hoch die Adsorption des freigesetzten Quecksilbers an den Zahnbürstenköpfen, in den Transportbehältern und in den Verbindungsschläuchen des Atomabsorptionsspektrometers war. Dieses Resultat beweist die Kompliziertheit einer Methode, die das gesamte freigesetzte Quecksilber aus einer Amalgamfüllung in einer wässrigen Lösung von Beginn einer Putzabrasion bis hin zur Quecksilbermessung erfassen soll. Da alle Meßwerte von diesem Phänomen betroffen sind und die Aussagekraft der Vergleiche nicht verfälscht wird, wurde der Quecksilberverlust vernachlässigt.

Der Prozeß der Anheftung wurde beim Versuchsaufbau insofern berücksichtigt, als die Arbeitsmaterialien durch drei Reinigungsvorgänge von Quecksilber gereinigt wurden. Erst nach Beendigung der Reinigung im Spülautomaten war kein Quecksilber in der Spüllösung mehr nachweisbar.

Die Anwendung von Säuren zur Reinigung ist nicht zweckmäßig, da die Kunststoffoberflächen aufgeraut werden und eine Quecksilberadsorption gefördert wird.

### 6.3 Putzmaschine und die Veränderung der Parameter

Mit der vorgestellten Putzmaschine wurde ein Modell geschaffen, daß ausgewählte Vorgänge einer in vivo Situation (Amalgamfüllung, flüssiges Putzmedium, Zahnpaste, Zahnbürste) nachgeahmt werden können. Die Abrasionsmaschine bietet eine Möglichkeit, die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen zu simulieren und durch quantitative Beschreibung der Quecksilberfreisetzung, bei Beachtung der genannten Einschränkungen, Rückschlüsse auf Mechanismen bei der täglichen Mundhygiene zu ziehen.

Die Löslichkeit von metallischem Quecksilber in einer wässrigen Lösung ist seit 1929 bekannt (112). Die Wasserlöslichkeit elementaren Quecksilbers beträgt ca. 20 µg/l (13,83). Das Quecksilber diffundiert aus der Oberfläche der Amalgamfüllung in das flüssige Medium überwiegend in elementarer Form. Ein wesentlich kleinerer Anteil des Quecksilbers kann in ionisierter Form oder an Komplexe gebunden in der Lösung vorliegen (95). Unter mechanischer Abrasion, beim Putzen von Amalgamfüllungen mit und ohne Anwendung von Zahnpaste, wird Quecksilber aus den Füllungen in resorbierbarer Form ( $\text{Hg}^0$  und  $\text{Hg}^{2+}$ ) und auch in nicht resorbierbarer Form als abgeriebene Partikel freigesetzt (14).

Nach MAREK (95) kann die elementare Form des Quecksilbers aus der Flüssigkeit in die Atmosphäre ausdampfen. Es geht mehr Quecksilber aus destilliertem Wasser in die Luft über als aus synthetischem Speichel.

Metallisches Quecksilber wird in Dampfform von Amalgam abgesondert. Während des Abbindevorganges der Amalgamlegierung nimmt die Quecksilberdampfabgabe mit der Zeit infolge der Bildung einer passivierenden Oxidschicht schnell ab (32). Diese Dampfabgabe ist kontinuierlich und kann beeinflusst werden (66,68,159). Die abgegebene Menge von gasförmigem Quecksilber pro Zeiteinheit ist bei einer Temperaturerhöhung im Amalgam (Politur) oder bei einer mechanischen Belastung (Stopfvorgang, Putzabrasion) erheblich größer als während der Amalgamlagerung im statischen Zustand (43,93,97,104,154). Die WHO (164) beschreibt den aus Amalgamfüllungen emittierten Quecksilberdampf als einen Massestrom, der im Vergleich zu den anderen resorbierbaren Quecksilberformen den größten Anteil ausmacht. Die chemische Reaktion des Quecksilbers in einer Lösung:  $\text{Hg}^0 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$  läßt erkennen, daß alle drei Formen freigesetzten Quecksilbers zur gleichen Zeit in unterschiedlichem Maße in einer wässrigen Lösung vorliegen (13,95,106).

Das molekulare Quecksilber, gasförmige Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) und die ionisierten Zustandsformen ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) können mit dem Atomabsorptionsspektrometer nachgewiesen werden. Da Quecksilberdampf sehr schlecht wasserlöslich ist (65), wird diese chemische Form jedoch kaum in den Messungen erfaßt (49). Nach BRANDENBERGER und BADER (15) registriert die Atomabsorptionsspektroskopie das in Lösung gegangene Quecksilber somit nur teilweise.

Bei Betrachtung der Meßergebnisse ist davon auszugehen, daß während der Abrasionsversuche keine intakten Amalgampartikel aus der Oberfläche herausgelöst werden. Legierungsanteile mit einer Größe über  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , das entspricht der Größe eines Partikels (18), in der Testlösung würden um ein Vielfaches höhere Meßwerte hervorrufen. Amalgampartikel und bestimmte Amalgamverbindungen werden nach BRUNE (16) mit der angewandten Analyse-methode nicht berücksichtigt. Das durch die Abrasionskraft der Zahnbürstenköpfe auf den Amalgamproben abgeriebene Quecksilber im Putzmedium erfaßt die anorganischen elementaren und dissoziierten ionisierten Formen des Elements.

Alle Versuche, ausgenommen der viertägige Wiederholungsversuch 5.2.2.1 sowie der Putzversuch 5.2.1.3.2 nach einer Lagerung der Amalgamproben von 10 Tagen, wurden nach 24 Stunden Lagerung der frisch gestopften Amalgamproben in einer feuchten Kammer durchgeführt. Der Abbindevorgang des Amalgams nimmt mindestens diese Zeitspanne (24 Stunden) in Anspruch; das flüssige Quecksilber wird bei der Reaktion der Legierungsanteile verbraucht (22).

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Quecksilberfreisetzung durch die Abrasion mittels Zahnbürste und Putzgemisch an frisch gestopften Amalgamproben sollten feststellen, welche quantitativen Unterschiede in bezug auf die Quecksilbermeßwerte in vitro erzielt werden. An der Putzmaschine ließen sich drei verschiedene Parameter variieren; die Anzahl der Bürstenstriche, die Auflage der Zahnbürstenköpfe auf die Prüfkörper und die Putzfrequenz bzw. die Putzgeschwindigkeit. Da die Frequenz der Putzbewegung mit einem Drehschalter stufenlos ohne Skalierung regelbar war, konnte eine vorgegebene exakte Frequenz schwierig eingestellt werden. Unter Verwendung eines Gradmessers war eine grobe Gradierung möglich.

Die Wirkung der Putzabrasion läßt sich mit absoluten Zahlen als Quecksilberfreisetzung auf der Amalgamoberfläche ausdrücken. FRANZ (34), HARRINGTON et al. (50) und HOTZ (64) entwickelten Methoden zur Untersuchung der Abrasivität von Zahnpasten durch Messung des Verlustes von Dentinsubstanz, Restaurationsmaterialien und PMMA-Kunststoff. Die Ergebnisse zeigten, daß die erzielte Abrasion u.a. von der Anzahl der Hin- und Herbewegung, der Frequenz der Bewegung und/oder vom Auflagegewicht abhängig ist.

Die gemessenen Quecksilberkonzentrationen (ng/ml) im Slurry wurden zur besseren Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Abrasionsergebnisse in  $\text{ng/mm}^2$  Amalgamoberfläche umgerechnet. Durch Erhöhung der Bürstenstrichanzahl bei Konstanz von Frequenz und der Auflage nahm der Quecksilberverlust der Prüfkörper zu. Die Abrasion von Quecksilber pro  $\text{mm}^2$  war um so kleiner, je größer die Frequenz der Putzbewegung der Prüfmaschine war. Bei Änderung der Putzfrequenz und Bürstenstrichanzahl wurde die Versuchsdauer gleichermaßen verändert und beeinflusste ebenso die Ergebnisse. Die Quecksilberfreisetzung war bei dieser Methode nahezu proportional der Zahl der Bürstenstriche, ihrem Anpreßdruck und umgekehrt proportional zur Frequenz.

#### 6.4 Einfluß der verwendeten Materialien auf die Quecksilberfreisetzung

Es ist schon seit längerem bekannt, daß Quecksilber nach mechanischer Alteration, z.B. durch Zähneputzen, Bruxismus (unbewußtes nächtliches Zähneknirschen) oder Kaugummikauen freigesetzt wird und im Vergleich zu unberührten Amalgamproben die Quecksilberkonzentration im Speichel, Blut, Urin und Ausatemluft erhöht sind (3,9,40,86,113,128,157). TILL und WAGNER (144) ermittelten eine höhere Ausscheidung von Quecksilberionen aus der Amalgamfüllung während des Trinkaktes und der mastikatorischen Tätigkeit bei einer Temperatureinstellung von 36,6 bis 37,5 °C und speichelsimulierten Pufferlösungen mit pH-Werten von 3,2 bis 6,8 als im Ruhezustand.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde Quecksilber unter Verwendung der abradierenden Zahnbürste und des Abrasivmittels Zahnpaste aus den 50,3 mm<sup>2</sup> großen Oberflächen von Amalgamfüllungen herausgelöst.

Es zeigte sich, daß die in vitro erzielten Quecksilberfreisetzungen abhängig vom Mischungsverhältnis zwischen Zahnpaste und destilliertem Wasser, von der Oberflächenbeschaffenheit der Amalgamfüllung, von der Legierungsart des zu abradierenden Materials und von der Härte der Zahnbürste waren.

Der Anteil der schleifkörperhaltigen Zahnpaste „Settima“ im Abrasionsgemisch beeinflusste die Höhe der Quecksilberfreisetzung. Der Verdünnungsgrad einer Zahnpaste besitzt einen großen Einfluß auf die Abrasion (64). Putzversuche ausschließlich mit destilliertem Wasser als Putzmedium erzeugten die geringsten Quecksilberabgaben. Eine Erhöhung des Zahnpastenvolumens auf das Doppelte (von 1 ml auf 2 ml) und die gleichzeitige Abnahme von destilliertem Wasser (von 9 ml auf 8 ml) bei gleichbleibendem Gesamtvolumen des Putzgemisches von 10 ml hatte in der vorliegenden Studie eine erhöhte Abrasionswirkung bezüglich der Quecksilberfreisetzung zur Folge. Die Ergebnisse zeigten, daß eine Verdopplung des Anteils der Zahnpaste „Settima“ eine um 14 % erhöhte Quecksilberfreisetzung bewirkte. Die stark abrasiven Kalziumcarbonat-Putzkörper (CaCO<sub>3</sub>), die laut FRANZ (35) einen prozentualen Bestandteil von 35 bis 50 % einer Zahnpaste ausmachen, sind sehr scharfkantig und besitzen eine Größe von 4 bis 50 µm (53). Die Putzkörper verteilten sich gleichmäßig im homogenen Putzgemisch, welches nicht nur die Amalgamprüfkörper, sondern auch die Stabilisierungselemente überdeckten. Durch die Bürstenbewegung kamen die Kalziumcarbonate im Slurry nicht ausschließlich im unmittelbaren Einflußbereich der Bürste zur Abrasionswirkung, vielmehr konnte es durch die Übertragung der kinetischen Energie dazu führen, daß die Putzkörper z.T. in die Umgebung der bewegten Bürste abgedrängt und in die Borsten eingelagert wurden. Der hohe Putzkörpergehalt, wie er in „Anti Belag“-Pasten, Universalcremes und Zahnweißpasten enthalten ist, kann leichter sedimentieren und möglicherweise zu niedrige Quecksilberwerte hervorrufen.

Der Vergleich der Quecksilbermeßwerte bei Versuchen mit und ohne einer Zahnpastenaufschwemmung bestätigte die positive Abhängigkeit der Quecksilberabgabe vom Auflagegewicht.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, daß es möglich ist, eine Quecksilberfreisetzung durch Abrasion mit Zahnbürste und Wasser allein zu erreichen.

Jedoch erhöhte sich die Quecksilberfreisetzung bei zusätzlicher Verwendung der Zahnpaste „Settima“ auf weit über das Doppelte (66 % bei Verwendung der Zahnbürste „TePe Select Special care“ und 85 % bei Benutzung der Bürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“). Die Zahnbürste besaß in Übereinstimmung mit Aussagen anderer Studien gegenüber der Art der Zahnpaste eine untergeordnetere Bedeutung für die Abrasion (17,64).

Wie schon erwähnt, enthält die Zahnpaste „Settima“ einen hohen Anteil von Putzkörpern, die mit dem Zahnpastenanteil im Putzgemisch zunehmen. Die abrasive Wirkung bei Putzversuchen, die in destilliertem Wasser durchgeführt wurden, geht hauptsächlich von den Kunststoffborsten der Bürstenköpfe aus. Bei einer kombinierten Anwendung von Zahnbürste und Putzkörpern erhöht sich, wie oben festgestellt, die Scheuerwirkung (122) und der Abrasionseffekt wird verstärkt (52). RIETHE (121) dokumentierte hinsichtlich der Plaqueentfernung: „Die Kombination von Bürste und Paste soll bis zu 40 mal wirkungsvoller gegenüber Wasser sein.“ Nach der vorliegenden Untersuchung ist die Feststellung nicht so eindeutig zu unterstützen. Die Effektivität hinsichtlich der Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen war bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 4 („Settima“ : destilliertes Wasser) nur etwa acht mal höher als das Putzen ohne Zahnpaste.

Der Einfluß der Oberflächenbehandlung voll ausgehärteter Amalgamfüllungen bewirkte eine unterschiedliche Quecksilberfreisetzung bei den Abriebsuntersuchungen. Die Menge der Quecksilberabgabe pro mm<sup>2</sup> Füllungsoberfläche gleichaltriger Amalgamproben nahm mit der Tiefenrauhigkeit der Amalgamoberfläche zu. Unpolierte Amalgamfüllungen setzten signifikant mehr Quecksilber frei als polierte Füllungen (95).

Oberflächlich mit Schleifern, Zahnpaste und Zahnbürste angefrischtes Amalgam erhöht die Quecksilberabgabe aus voll ausgehärteten Füllungen (77). Unpolierte Füllungen des Amalgams „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ setzten während der eigenen Untersuchungen beim Putzen mit der Zahnpaste „Settima“ und der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ in einem Paste-Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 9 und einer Putzfrequenz von 2 Hz etwa ein Drittel mehr Quecksilber frei als polierte Amalgamfüllungen unter gleichen Versuchsbedingungen. Die Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen, die wie von STACHNISS (136) gefordert, mit einem gewendelten Hartmetallfinierer bearbeitet wurden, reihten sich zwischen denjenigen polierter und unpolierter Füllungen ein.

Die Gamma-2-freien Amalgame („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) und die Gamma-2-haltigen („Dentargam“) erleiden unter mechanischer Attrition und unter Einwirkung einer Putzflüssigkeit strukturelle und stoffliche Veränderungen (39). Neben einer beträchtlichen Härtesteigerung infolge der Politur wird offenbar durch ein Verschließen der Poren das Eindringen eines Elektrolyten in die Amalgamfüllung erschwert (78,148).

Mit dem Politurvorgang, der die Arbeitsschritte „Finieren“ und „Hochglanzpolitur“ einschließt (57), wurden die quecksilberreichen und schlecht kondensierten oberen Amalgamschichten abgetragen und Riefen und Rillen entfernt. Das Finieren ist ein Vorgang, der die Rauigkeit im Vergleich zu einer unpolierten Amalgamoberfläche herabsetzt (71).

Die oberste Amalgamschicht ist mechanisch besonders schwach und in ihrer Höhe bei unpolierten Füllungen durchschnittlich  $0,55\text{ }\mu\text{m}$  größer als an polierten Oberflächen (148). STACHNISS (136) und VENZ und DERMANN (148) stellten fest, daß die Gesamtheit der Amalgamoberfläche durch das Finieren und durch die Politur verkleinert wird und sich der Anteil der Gamma-2-Phase bei älteren herkömmlichen Amalgamen in der Oberfläche verringert. Unpolierte Amalgamproben zeigen eine wesentlich höhere Lösungsbereitschaft als polierte Proben (152). Infolge der Herabsetzung der Porosität der Amalgamoberfläche nach der Politur bzw. Einebnung durch das Finieren werden die Prüfkörper gegenüber mechanischen Insulten belastbarer (21). Vorhandene Poren entstehen während der Abbindereaktion von Amalgam durch ein Heraustreten des Quecksilbers aus den Feilungspartikeln (78).

Der ermittelte Mittenrauhwert  $R_a$  betrug bei unpolierten Amalgamproben durchschnittlich 4 bis  $5\text{ }\mu\text{m}$  und bei polierten Oberflächen  $0,1$  bis  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . Aus den Profilkurven wurde weiterhin ersichtlich, daß finierte Amalgame deutlich glattere Oberflächen aufwiesen (ca.  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ) als unpolierte Flächen.

Nach einer Politur von Amalgamproben mit Schleifpapier ermittelten MEYER et al. (102) eine Abnahme der gemittelten Rauhtiefe von 10 auf  $3\text{ }\mu\text{m}$ , was der Oberflächenrauigkeit einer vorpolierten, brünierten Amalgamfüllung entspricht.

Die Entwicklung der Non-Gamma-2 Amalgame führte dazu, daß die Gamma-2-Phase ausgeschaltet wurde, dafür aber die  $\eta$ -Phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vorkommt (78). Da diese jedoch kein Quecksilber enthält, war die Quecksilberfreisetzung des Gamma-2-haltigen Amalgams „Dentargam“ bei unpolierten und polierten Oberflächen ca. 30 % höher als beim Amalgam „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“.

Die geringere Quecksilberfreisetzung aus polierten Amalgamfüllungen ist wesentlich auch darin begründet, daß die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zwischen polierten und unpolierten Oberflächen unterschiedlich ist und sich kurz nach der Politur auf der Metalloberfläche eine Passivschicht eher ausbildet. Diese kompakte abriebfeste Passivschicht auf glatten Oberflächen hemmt die Löslichkeit von Quecksilber mehr als die unregelmäßige Oxidschicht mit höherer Rauigkeit (152).

Die Meinung von MEYER und DIEHL (100), daß keine gravierenden Unterschiede zwischen verschiedenen Amalgamlegierungen bezüglich der Abgabe von Quecksilber in die Putzlösung bestehen, konnte durch die in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse nicht bestätigt werden. 1977 vermutete KROPP (76), daß die Quecksilberabgabe aus Non-Gamma-2 Amalgamen geringer als gegenüber alten konventionellen Amalgamen ist.

In dieser Studie wurde festgestellt, daß 24 Stunden alte Amalgamproben verschiedener Zusammensetzung Quecksilber freisetzen. Das gemessene Quecksilber im Slurry der polierten Metalloberflächen von „Dentargam“ und „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ unterschieden sich signifikant. „Dentargam“ setzte infolge des mechanischen Abriebs ein Drittel mehr Quecksilber frei als das Vergleichsmaterial.

Die Untersuchungsergebnisse in bezug auf die Quecksilberabgabe aus Dentalamalgamen an Wasser stimmten mit der von KROPP und HAUSSELT (77) getroffenen Aussage überein, daß die Quecksilberfreisetzung aus konventionellen Amalgamen höher liegt als bei neueren Amalgamen. Niedrige Quecksilberabgaben wurden übereinstimmend mit LUSSI und SCHOENBERG (90) am Präparat „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ beobachtet.

JØRGENSEN (71) beschreibt die Gamma-2-Phase als ein Netz, welches das Amalgam durchzieht. Treten auf der Füllungsoberfläche unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen auf, wie sie z.B. beim Übergang von Luft zu Wasser vorkommen, kann diese Phase angegriffen werden.

Trotz hoher Druckbeständigkeit kann beim Putzvorgang gleichermaßen schnell die etwa 0,2 µm dicke Passivschicht (Isolationsschicht) beider Amalgamlegierungen zerstört und die Quecksilberabgabe begünstigt werden (16,90). Unter dem Angriff von Sauerstoff, Phosphaten und Schwefelverbindungen erfolgt die Passivierung von Amalgamoberflächen (101). Die Ausbildung der Passivierungsschicht läuft bei den Non-Gamma-2 Amalgamen schneller ab (150).

Die Quecksilbermenge in einer ausgehärteten Restauration und somit auf der Amalgamoberfläche wird bestimmt durch:

1. das Verhältnis von Quecksilber und Legierung beim Anmischen
2. die Intensität des Mischvorganges
3. den Anteil des vor der Kondensierung ausgepreßten Quecksilberüberschusses
4. die Dauer des Kondensierens und den dabei ausgeübten Druck (38).

„Dentargam“ gehört zu den kupferarmen AgSn-Legierungen mit nadelförmigen Teilchen, deren Vergleich des primären Quecksilbergehaltes mit dem End-Hg-Gehalt einen Quecksilberverlust von ca. 4 % aufzeigt (37). Das Gamma-2-haltige Amalgam enthält als korrosionsanfälligste Phase  $\text{Sn}_8\text{Hg}$ , die auch den mechanisch schwächsten Strukturbestandteil darstellt (37). Der Quecksilbergehalt beträgt 17,5 % des Gesamtgewichtes der Gamma-2-Phase bei einer Dichte von 8 g/cm<sup>3</sup> (76). Auf der Grundlage gemessener Extinktionswerte von kupferarmen „Dentargam“-Prüfkörpern ergab sich nach KROPP (75) ein Volumenanteil der Gamma-2-Phase von 9,85 bis 10,92 %. Eine Reduzierung der  $\text{Sn}^{2+}$ -Konzentration nach 24 Stunden (Putzbeginn) konnte von FRIEDRICH und FRIEDRICH (37) nachgewiesen werden. Die  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionenkonzentration ist Ausdruck des Volumenanteils der Gamma-2-Phase. Der kontinuierliche Masseverlust ist auf die fortschreitende Auflösung der Gamma-2-Phase zurückzuführen. Ergänzend sei zu erwähnen, daß die gleichen Autoren nach dem „Abkratzen“ der Passivierungsschicht erneut Masseverluste feststellten.

Das Quecksilber aus der Gamma-2-Phase könnte somit unter mechanischer Beanspruchung im Gegensatz zu Gamma-2-freien Amalgamen vermehrt an die Putzflüssigkeit abgeben werden.

Die physikalischen Materialdaten Gamma-2-freier Amalgamprodukte sind denjenigen der konventionellen Amalgamsorten überlegen. Aus den Untersuchungen von WIRZ et al. (162) geht hervor, daß die Druckfestigkeit und die damit bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Angriffen von „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ im Vergleich zu konventionellen Legierungen signifikant höher sind.

Die beiden benutzten Zahnbürstentypen mit unterschiedlichen Bürstenköpfen, Bürstenfeldern, Bündeln (Zusammenfassung der einzelnen Monofile) und Besteckung der Bündel im Bürstenkopf zeigten einen unterschiedlichen Einfluß auf die Quecksilberabrasionswerte. Die Art des Zahnbürstenbesatzes besaß im vorliegendem Experiment entgegen den Ansichten von BURGETT und ASH (17) und HOTZ (64) – die Zahnbürste habe einen geringen Einfluß auf die Abrasion – eine große Bedeutung. Die Anwendung von Zahnbürsten mit weichen Borsten reduzierte die Quecksilberfreisetzung pro mm<sup>2</sup> Amalgamoberfläche um über die Hälfte. Zusätzlich kommt es bei der Anwendung weicher Zahnbürsten zu einer Verringerung des Druckes auf die Putzoberfläche (17). Das Bürstenfeld der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ ist im Vergleich zur Borstenoberfläche der Zahnbürste „TePe Select Special care“ eindeutig größer. Eine Vergrößerung der Auflagefläche und Erhöhung der Bündelanzahl von Zahnbürsten sind Voraussetzungen für einen stärkeren Reinigungseffekt bzw. Substanzabtrag.

Die Härtegrade „weich“, „mittel“ und „hart“ der Borsten werden weniger durch die unterschiedliche Härte des verwendeten Kunststoffmaterials erzielt. Die abrasive Wirkung von Kunststoff-Zahnbürsten ist abhängig von dem Durchmesser der einzelnen Borstenfilamente (62). Der Durchmesser eines Monofiles der Zahnbürste „TePe Select Special care“ beträgt ca. 0,06 mm und ist 0,14 mm kleiner als der Durchmesser der Borsten der Vergleichszahnbürste.

Das Wichtigste bei der Borste ist nicht der Borstenschaft, sondern das Borstenende, das bei der Arbeit, dem Putzen, fast allein wirken soll (119). Schon bei geringen Auflagedrücken auf den Bürstenkopf der weichen Zahnbürste wurden Verformungen der Borsten beobachtet. Die Borsten zeigten eine sehr hohe Schmiegsamkeit und geringe Friktion auf der Amalgamoberfläche. Es konnten nur wenige Borstenspitzen eine abrasive Wirkung in Verbindung mit der Zahnpaste, z.B. „Settima“, in bezug auf die Quecksilberfreisetzung erzielen.

Die Abrasion bei der Verwendung von Zahnbürste und Zahnpaste war auch abhängig von der Zahl der aktiven Borsten. Das bedeutet, daß die Summe der Berührungspunkte der abgerundeten Borstenspitzen, die als Träger des Putzmediums fungieren, das Ausmaß der Abrasion mitbestimmt (92).

Die Versuche mit destilliertem Wasser, aber mehr noch die Versuche bei Anwendung der Zahnpaste „Settima“ hatten gezeigt, daß die Quecksilberabration proportional zur Anzahl der scheuernden Borsten erfolgt.



Die mehrmalige Verwendung der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ in vier Putzversuchen mit einer Gesamtdauer von 33,33 min (2000 s) ließ optisch keine Abnutzungserscheinungen erkennen. Diese Zeit entspricht etwa einer Woche gründlicher Mundpflege.

Die Funktionsfähigkeit der beanspruchten Zahnbürste ist nach dieser Nutzungsdauer noch nicht eingeschränkt. Das liegt sicherlich an den Vorteilen der Kunststofffilamente gegenüber Naturborsten. LANGE (80) kennzeichnet Nylon als ein homogenes Material mit einer minimalen Wasseraufnahme, geringer Durchbiegungsermüdung, fehlender Aufsplitterung und chemisch indifferentem Verhalten. Die Kunststoffborste besitzt keinen Markkanal und ist als ein synthetisches Erzeugnis von gleichbleibender Qualität (62,166). Vergleiche von Abrasionswerten ergaben, daß die Verwendung von Kunststoffzahnbürsten kleinere Abrasionswerte hervorruften als Naturborstenbürsten (119).

### **6.5 Einfluß der Lagerungsdauer auf die Menge des freigesetzten Quecksilbers in das Abrasionsgemisch und Darstellung der Quecksilberfreisetzung nach 24 h, 4 Tagen und 10 Tagen**

Die Quecksilberabgabe aus frisch gelegten Amalgamfüllungen in den Speichel in Abhängigkeit von der Zeit wird wie folgt von MEYER und DIEHL (100) dargestellt:

- am ersten Tag der Amalgamapplikation wurden über 50 % der insgesamt meßbaren Quecksilbermenge abgegeben,
- am dritten Tag wurden über 80 % der möglichen Quecksilbermenge freigesetzt,
- nach dem zehnten Tag wurden Quecksilberwerte unter  $0,03 \times 10^{-7}$  g festgestellt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt SCHLESIGER (132), der ebenfalls nach 10 Tagen kein meßbares Quecksilber vorfand. Zwischen 24 und 40 Stunden werden aus den Amalgamfüllungen große Quecksilbermengen in die Lösung abgegeben. Die folgende Zeit ist von einer kontinuierlich geringeren Quecksilberausscheidung geprägt, deren Menge sich asymptotisch einem Grenzwert angleicht (6).

Die Gesamtquecksilberabgabe aus der Oberfläche frisch gelegter Amalgamfüllungen ist am höchsten (86) und gleichzeitig größer als die aus frisch finierten, 10 Tage alten Amalgamfüllungen (60).

Die durchgeführten Putzversuche bekräftigten die Meinung von HELLWIG et al. (60), daß die Quecksilberabgabe durch mechanische Beanspruchung und Putzen mit Zahnpaste zusätzlich beeinflusst wird. Zur besseren Gegenüberstellung der hier gemessenen Quecksilberfreisetzungen mit den Ergebnissen der in vitro Untersuchungen verschiedener Autoren dient die Tabelle 26.

Die unterschiedlichen Arten der Analysemethoden, Verwendung verschiedener Auffanglösungen mit unterschiedlichen Temperatureinstellungen sowie Amalgamarten sind Grund für die Differenzen bezüglich der Quecksilberfreisetzungen.

Tabelle 26: Darstellung der Quecksilberfreisetzung in  $\mu\text{g}$  aus unpolierten Amalgamfüllungen mit einer Oberfläche von ca.  $50 \text{ mm}^2$  verschiedener in vitro Methoden nach 24 Stunden, vier Tagen und zehn Tagen (Amalgamproben wurden nicht mechanisch beansprucht) sowie Auflistung der eigenen Ergebnisse im Putzversuch.

Autoren	Quecksilberfreisetzung in $\mu\text{g}/\text{ca. } 50 \text{ mm}^2$		
	24 h	4 Tage / 96 h	nach 10 Tagen / 240 h
DIEHL (24)	1,25 – 1,35	2,12 – 2,4	2,37 – 2,67
SCHLESIGER (132)	0,39 – 1,8	0,425 – 2,7	0,425 – 2,87
TILL und WAGNER (143)	0,09 – 0,1	0,05 – 0,06	< 0,01
BRUNE et al. (16)	2,5 – 25	5 – 30	keine Angabe
KROPP und HAUSSELT (77):			
• „Standalloy“	1,25 – 1,88	0,15 – 0,2	keine Angabe
• „Luxalloy Non Gamma 2“	0,55 – 1,45	0,05 – 0,15	
HELLWIG et al. (60)	< 25	< 31	63,2
eigene Ergebnisse beim Putzen: (8,33 min) von $50,3 \text{ mm}^2$ großen Amalgamfüllungen mit Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ und Zahnpaste „Settima“ (1000 Bürstenstriche, 100 g Massenaufgabe, 2 Hz Putzfrequenz)	„Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“: 1,49 – 1,78 (poliert) 1,98 – 2,44 (unpoliert) „Dentargam“: 2,09 – 2,52 (poliert) 2,76 – 2,93 (unpoliert)	„Dentargam“: 2,6 – 2,85 (unpoliert)	„Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“: 1,1 – 1,27 (polierte Amalgamfüllung)

Nach KROPP (75) befinden sich in einer  $50 \text{ mm}^2$  großen Oberfläche eines Gamma-2-haltigen Amalgams  $0,63 \text{ mg}$  Quecksilber. Fest steht, daß frische Amalgamfüllungen mit noch vorhandenen freien Quecksilberresten vermehrt Quecksilber abgeben als alte Füllungen. Es ergibt sich die Frage, wie lange ist eine Amalgamfüllung „frisch“, ab wann „alt“? Beziehen sich die Begriffe auf die Abnahme des Quecksilbers im Abbindevorgang oder ist ein Amalgam nach 24 Stunden an der Grenze zum „alt“ werden? Die eigenen Putzversuche mit unpolierten Proben des Amalgams „Dentargam“ wiesen zur gleichen Zeit eine fast identische Quecksilberabgabe an vier darauffolgenden Tagen auf.

Im Anschluß an eine feuchte Lagerung der Legierung „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“ von zehn Tagen konnte ein Rückgang der Menge an freigesetzten Quecksilbers in das Putzmedium um 23 % festgestellt werden.

Der Abbindevorgang geht über die Zeit von 24 Stunden hinaus, da die Reaktion der Feilungspartikel mit dem Quecksilber noch nicht beendet ist (22). Erst nach etwa zehn Tagen ist die Festkörperreaktion Gamma-2-freier Amalgame abgeschlossen (59).

Beträgt der Quecksilbergehalt über 52 %, kann die Reaktion mit dem Alloypulver von Silberamalgame länger als 24 Stunden dauern, bis das gesamte Quecksilber vollständig verbraucht wurde. Bei einem Quecksilbergehalt von 57 % verläuft die Abbindereaktion bis zu sieben Tagen (71). Anhand der Abhängigkeit der Abbindegeschwindigkeit vom Quecksilbergehalt ist zu vermuten, daß „Dentargam“ mit einem Quecksilbergehalt von 54,5 % erst nach vier bis fünf Tagen abgebunden ist.

Die konventionellen Standardamalgame binden im Vergleich zu den neueren Non-Gamma-2 Amalgamen langsamer ab und setzen dabei mehr Quecksilber frei. Die zeitlich schnellere Abbindung vermindert den von vornherein schon niedrigeren freien Quecksilbergehalt letzterer noch mehr (21). Die meßbare Quecksilbermenge älterer Amalgamprodukte erschöpft sich innerhalb der ersten sieben Tage. Andererseits ist nach etwa vier Tagen kaum noch eine Quecksilberfreisetzung aus den heute nicht mehr gebräuchlichen Gamma-2 Amalgamen von der insgesamt ausgeschiedenen Quecksilbermenge nachweisbar (99).

Die Gamma-2-Phase von „Dentargam“ unterliegt einer fortschreitenden Auflösung, die mit einem Masseverlust einhergeht und einige Wochen andauert. Unter mechanischer Belastung bzw. plastischen Verformung kann es bei einem leichter kriechenden Amalgam („Dentargam“) eher zu einem Zerreißen einer ausgebildeten Passivierungsschicht aus Metalloxiden führen (37), die im unbeschädigten Zustand eine Quecksilberfreisetzung hemmt (48).

MARXKORS (96) beschreibt den Vorgang auf der Oberfläche metallischer Füllungen (Amalgamfüllung) wie folgt: Bei Kontakt der Metallionen von Amalgam mit Wasser und Sauerstoff kann sich eine Passivschicht an der Grenzfläche bilden, die das In-Lösung-Gehen der Ionen einschränkt. Diese Deckschicht wird durch mechanische Eingriffe beseitigt, sie kann sich jedoch innerhalb kürzester Zeit wieder regenerieren (16). Verschiedene Amalgamlegierungen produzieren unterschiedlich dichte Passivierungsschichten.

Die mechanisch besonders schwache oberste Amalgamschicht ist besonders bei herkömmlichen unpolierten Amalgamfüllungen sehr quecksilberreich und schlecht kondensiert (148).

Auf Grundlage dieser Tatsachen kann begründet werden, daß unpoliertes „Dentargam“ unter Einfluß von Zahnbürste und Zahnpaste nach 1000 Bürstenstrichen an vier Tagen jeweils gleich hohe Quecksilberwerte hervorbringt. Es kann nicht gesagt werden, in welcher Form das Quecksilber in der Lösung vorliegt. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hierbei vorwiegend um Reste von noch vorhandenem flüssigem Quecksilber handelt, da der Abbindevorgang noch nicht abgeschlossen ist.

## **6.6 Die Quecksilberfreisetzung unter Einwirkung verschiedener Zahnpasten unterschiedlicher Abrasivität und RDA-Werte**

Da der Putzversuch unter standardisierten Bedingungen erfolgte und komplizierte Vorgänge mit Hilfe der Putzmaschine vereinfacht wurden, können unterschiedliche Zahnpasten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Quecksilberfreisetzung aus den Amalgamprüfkörpern untereinander verglichen werden.

FRANZ (35) kam zur Feststellung, daß Bürstmethoden durch das Putzen mit Zahnpasten nur dann vergleichbare Abrasionswerte bringen, wenn die veränderbaren Parameter in allen Details übereinstimmen. Vergleiche von Resultaten aus Versuchen mit unterschiedlichen Abriebmethoden müssen kritisch beurteilt werden.

Die verwendeten Zahnpasten und das Zahnpulver zeigten Unterschiede hinsichtlich der Quecksilberfreisetzung beim Putzen mit der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“. Der horizontalen Hin- und Herbewegung wird die größte Abrasivität zugeschrieben (64).

WÜLKNITZ (165) testete 41 europäische Zahnpasten auf ihre Reinigungskraft und Abrasivität. Spezielle Zahnpasten gegen Raucherbeläge (z.B. „smokers toothpaste“) zeigten die höchste Reinigungswirkung und Abrasivität. Zwischen dem Effekt der Reinigungskraft und der Abrasivität dieser Zahnpasten ließ sich eine Korrelation nachweisen. Das Zahnpulver „Smile LCR Smokers“ mit dem höchsten angegebenen RDA-Wert von 250 erwies sich in der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu neun anderen Zahnpasten mit niedrigeren RDA-Werten auch als stärker abrasiv, wobei für diese Aussage die Menge freigesetzten Quecksilbers maßgebend war. Die Beziehung zwischen der Quecksilberabgabe und dem RDA-Wert war um etwa 10 % stärker als die von WÜLKNITZ (165) festgestellte Korrelation.

Verschiedene Korngrößen der Putzkörper aus Kreide oder auch Silikate erzielten bei gleicher Einsatzkonzentration Unterschiede im RDA-Wert von 70 bis ca. 200 (42). Leider konnten oder wollten nicht alle Zahnpastenhersteller den prozentualen Putzkörperanteil mitteilen, da der Typ der verwendeten Putzkörperqualität nicht bekannt sei.

Die Putzversuche ergaben, daß die untersuchten Zahnpasten mit einem Volumenanteil von 10 % in der Putzflüssigkeit verschieden starkes Scheuervermögen mit resultierenden differenten Quecksilberabgaben besitzen. Die Putzkörper der verwendeten Zahnpasten lagen als Suspension oder Aufschäumung vor. Außer vom Härtegrad und der chemischen Beschaffenheit hängt die mechanische Abrasionswirkung zusätzlich von der Form und Größe der Partikel und dem Reinheitsgrad der Substanz ab (119).

Es wurde nicht nachgewiesen, ob die Quecksilberabgabe bei Einwirkung der Zahnpastenaufschwemmung ein rein mechanischer Prozeß ist oder auch chemische Vorgänge mit eingreifen. Anhand der Untersuchungen kann ebenso nicht differenziert werden, ob Quecksilber aufgrund des Abrasionseffektes oder Poliereffektes der Zahnpaste aus Amalgam abgetragen wird. In der Zahnmedizin wird die Abrasion als eine Abnutzung der zu behandelten Oberfläche durch funktionelle Beanspruchung definiert (53).

Die reinigende Wirkung der Zahnpasten ist durch die Verwendung eines Putzkörpers oder Gemisches aus mehreren verschiedenen Putzkörperarten mitbegründet (141). Die Oberflächenpolitur eines Körpers ist mit geringen Substanzverlusten verbunden. Nach HOFFMANN (62) bedeutet eine Abrasion von maximal  $0,5\ \mu\text{m}$  eine Politur der Oberfläche bei Einwirkung von Kunststoffborsten der Zahnbürste. Da aber nach allen Putzversuchen Quecksilber im Putzmedium nachweisbar war, geht die Schleifwirkung von Zahnpaste und/oder Zahnbürste mit einem Materialverlust an der Oberfläche einher. Die Oberflächenrauigkeit bei Profilometriemessungen mechanisch beanspruchter Amalgamoberflächen war im Vergleich zu polierten nicht abradierten Proben um  $0,1\ \mu\text{m}$  erhöht.

Die Abrasionswirkung von Zahnpflegeprodukten und ihre Abhängigkeit vom Putzkörper konnte in dieser Studie bestätigt werden. Weiterhin beeinflussten die restlichen Inhaltsstoffe einer Zahnpaste die Putzwirkung und somit die Quecksilberfreisetzung. Die Kombinationen mit den Bindemitteln, Feuchthaltemitteln, Schaumstoffen und Wirkstoffen können das Abrasionsmaß erhöhen oder erniedrigen (36). Pasten mit anorganischen löslichen oder unlöslichen Putzkörpern können im Gegensatz zu Zahnpasten mit rein organischen Polierkörpern eine Oberfläche vermehrt aufrauen und Teile aus der Füllungsoberfläche herauslösen (119).

In einer Studie von MASH et al. (97) wurde festgestellt, daß die Quecksilberdampftrate in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedlich hoch ist. Amalgamproben wurden mit zwei verschiedenen Zahnpflegeprodukten im Vergleich zu Wasser mit Hilfe einer Abrasionsmaschine geputzt. Die Konzentration der Quecksilberfreisetzung war in den ersten fünf Minuten am höchsten und sank danach mit der Zeit rapide ab. Der Vergleich der Quecksilberdampfabgabe im Putzvorgang mit „Colgate“, „Wasser“ und einer Zahnpaste mit Schwefelzusatz („AMAGuard“) ergab, daß nach Anwendung von „Wasser“ und „Colgate“ mehr Quecksilber gemessen wurde als bei Verwendung der schwefelhaltigen Paste.

Eine weitere Substanz, die bisher in Zahnpasten nicht verwendet wurde und in Kombination mit Natriumbenzoat geringe Quecksilbermeßwerte ergab, kann freigesetzte Quecksilberionen binden und zusätzlich eine Quecksilberzufuhr im Körper senken (155). Ob es sich in der Rezeptur dabei um elementaren Schwefel oder um eine Schwefelverbindung handelt, ist von spekulativer Natur.

Eine schwedische Entwicklung „ACTH“ nutzte die Substanz Schwefel, um gleichermaßen die Menge von frei verfügbaren Quecksilber und Quecksilberdämpfen nach Freisetzung aus Amalgamfüllungen zu verhindern oder zu verringern. Im Patentanspruch wird diese Zahnpaste mit dem Namen „ACTH“ mit einem Schwefelgehalt zwischen 0,005 und 5,0 Gewichts% und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von  $0,000001$  bis  $0,05\ \text{mm}$  gekennzeichnet. Schwefel liegt in der Zahnpaste in freier und kolloider Form vor (68). Weitere Versuchsserien ergaben, daß Schwefel die Abgabe von Quecksilber oder Quecksilberdampf von Amalgam verhindert oder mindert.

Die chemischen und physikalischen Prozesse sind noch wenig bekannt. Man vermutet, daß Schwefel in Verbindung mit Quecksilber ein Sulfid bildet. Quecksilbersulfid ist schwer in Wasser löslich und kann in chemisch unveränderter Form durch den menschlichen Verdauungstrakt gelangen (66).

Die Zahncreme „Original Tübinger“ wird als Amalgamblocker bezeichnet und wurde speziell für Patienten mit Amalgamfüllungen entwickelt, um die Quecksilberbelastung durch Amalgam beim Zähneputzen zu senken und gesundheitlichen Risiken vorzubeugen.

Die Ergebnisse dieser Studie widersprechen der von der „WEMA UMWELTFORSCHUNG“ (155) getroffenen Aussage, daß alle anderen marktüblichen Zahncremes direkt während des Putzvorganges deutlich mehr Quecksilber im Gegensatz zum „Amalgamblocker“ freisetzen. Zwei von insgesamt zehn getesteten Zahnpasten („Blendax Blendi“ und „Oral B Sensitive“) bewirkten eine noch geringere Quecksilberfreisetzung als „Original Tübinger“, auch wenn die Unterschiede gering ausfallen.

Das Bundesgesundheitsamt gab 1996 bekannt, daß keine Standardisierung oder komplette Deklaration der Zusammensetzung von Zahnpasten gesetzlich vorgeschrieben wird (92), obwohl mehr als 60 von ihnen in Deutschland vermarktet werden und über 100 verschiedene Zahnpastenrezepturen bekannt sind (133).

Die Zahnpaste „El-ce med Sensitive Plus“ gehört zu den hier untersuchten Zahnpflegeprodukten, die mit einem RDA-Wert von 65 als „mittel abrasiv“ klassifiziert wird und entsprechend im Vergleich eine niedrige Quecksilberfreisetzung im Putzversuch erzeugte, die den gemessenen Werten der Zahnpaste „Colgate Total“ und Kinderpaste „Putzi“ ähnlich ist. Dieses Sensitivprodukt enthält in seiner Zusammensetzung einen Ananas-Bromelain-Komplex, der eine enzymatisch bedingte Quecksilberbindung bewirken könnte (105).

Die gemessenen niedrigen Quecksilberkonzentrationen nach Putzen mit Kinderzahnpasten können auf die Verwendung „sehr kleiner, fein verteilter nicht scharfkantiger Putzkörper in Verbindung mit anderen Inhaltsstoffen und durch den Einsatz gelbildender Substanzen zum Schutz der Amalgamoberfläche“ zurückgeführt werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen von SPERR (135), der mit der „Radio Tracer“-Methode Zahnpasten auf ihre Abrasivität überprüfte, zeigt ähnliche Angaben in bezug auf die Zahnpasten „Oral B Sensitive“, „Blendax Blendi“, „Colgate“ und „Blendax Anti Belag“. Die Reihenfolge der angegebenen Pasten spiegelt gleichermaßen das Ausmaß der Abrasivität wider, auch wenn die Unterschiede der Dentin-Abrasions-Werte (DAV; Dentin-Abrasive-Value) als Abrasivitätsmaß in der Studie von SPERR (135) deutlich größer ausfallen.

Zahnpasten mit unterschiedlichen RDA-Werten konnten die meßbare Quecksilbermenge im Abrasionsgemisch beeinflussen, wobei die Zahnbürste die mechanische Beanspruchung der Amalgamoberfläche unterstützt. Inwieweit die Abrasivstoffe bzw. Putzkörper allein für die Quecksilberfreisetzung verantwortlich sind, kann nicht geklärt werden, zumal oberflächenaktive Substanzen und Wirkstoffe (z.B. Fluoride) korrosionsfördernd auf Amalgam wirken und andere Verbindungen in einem Lösungsmittel an den Grenzflächen aktiv werden können (101).

## 6.7 Toxikologische Bewertung der Quecksilberfreisetzung und Empfehlung zur quecksilberreduzierenden Mundpflege

Der von der WHO festgelegte und vom Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) anerkannte ADI-Wert (Acceptable Daily Intake) mit einer täglichen Gesamtaufnahme von 43 µg Quecksilber wurde zur Bewertung der hier analysierten Untersuchungsergebnisse verwendet.

Grundlage für eine toxikologische Bewertung ist die Abgabe von Quecksilber aus Amalgamfüllungen in die umgebende Flüssigkeit und daraus zu erwartende Anreicherung des Schwermetalls in den natürlichen Speichel.

Geht man von einer gemittelten Anzahl von 8,5 Amalgamfüllungen mit 18,8 Flächen im Patientenmund aus, wie sie CASCORBI et al. (20) ermittelten, und einer genormten Amalgamfüllung mit einer Füllungsgröße von 50,3 mm<sup>2</sup> (ca. 1,5 g), die einem ausgedehnten Amalgamaufbau entspricht (60), wird die WHO-Grenze nach achtminütiger Putzzeit bei weitem unterschritten (der überwiegende Teil der Bevölkerung putzt zwei- oder dreimal täglich die Zähne jeweils 2 bis 3 min). Die kritische Höchstdosis wird erst dann erreicht, wenn 27 dreiflächige 24 Stunden alte Amalgamfüllungen („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) für 8,33 min mit einer Putzfrequenz von 2 Hz unter Verwendung einer stark abrasiven Zahnpaste (z.B. „Settima“) geputzt würden. Das würde im täglichen Leben nicht stattfinden, da zahlenmäßig die Indikation für Amalgamfüllungen in dieser Häufigkeit der Gesamtanzahl in der menschlichen Mundhöhle vorkommenden Zähne widerspricht. MAYER und GANTNER (103) berechneten die Oberfläche von Amalgamfüllungen und erhielten eine zugängliche Gesamtfläche aller der im Munde mehrflächig gefüllten Sechs-Jahr-Molaren von etwa 380 mm<sup>2</sup>. Der Vergleich mit den gemessenen Quecksilberwerten in dieser Studie mit diesem Oberflächenwert ergibt eine maximale tägliche Quecksilberabgabe von ca. 18 µg, wenn die frisch gestopften Gamma-2-haltigen Amalgamfüllungen mit Zahnpaste und Zahnbürste geputzt werden (für das Gamma-2-freies Amalgam beträgt die Quecksilberfreisetzung nur 4,3 bis 12 µg). Die gemessenen Quecksilberwerte sind Spitzenbelastungen, die in 10 ml Putzflüssigkeit unmittelbar nach dem Putzversuch auftreten. Im Vergleich zu Untersuchungen von SCHIELE et al. (128), die Quecksilberkonzentrationen im Putzspeichel nach einer Putzzeit von 90 Sekunden bis maximal 1200 µg/l angeben, zeigt diese Studie deutlich kleinere Quecksilbermeßwerte in der Putzflüssigkeit (zwischen 10 bis 40 µg/l) bei gleicher Putzdauer und Zahnbürstenart. Differenzen hinsichtlich der Konzentrationen sind sicherlich in der größeren Anzahl der abradierten Amalgamfüllungen und höheren Auflagedrücke der Zahnbürste durch die Probanden begründet. Nach RIETHE (123) werden pro Tag 0,2 bis 0,45 µg/50 mm<sup>2</sup> Quecksilber bei zweimaligem Zähneputzen in Lösungen abgegeben. Nimmt man hypothetisch eine Bürstenstrichanzahl von 1000 und eine Putzfrequenz von 2 Hz unter Verwendung einer schwach abrasiven Zahncreme an (Putzdauer ca. 8 min pro Tag, das entspricht dem Zeitbedarf einer zweimaligem intensiven Mundpflege (44) ), so erhält man in den eigenen Putzversuchen ähnlich niedrige Quecksilberabgaben von 0,57 µg/50,3 mm<sup>2</sup>.

Es ist ferner zu beachten, daß Quecksilber stetig aus Amalgam freigesetzt wird und dieses durch die tägliche Aufnahme des Schwermetalls aus der Umwelt (ca. 20 µg) zur zusätzlichen Belastung beiträgt (70,160). Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Menge des abgegebenen Quecksilbers in den ersten Tagen nach dem Legen der Amalgamfüllung am größten ist (86), daß sich nach Alterung die Quecksilberfreisetzung verringert und daß die Freisetzung durch Abrasion verstärkt wird, eine Quecksilberintoxikation jedoch ausgeschlossen werden kann.

Das aus Amalgamlegierungen abgegebene Quecksilber und seine Verbindungen wären nach BLIEFERT (13) in entsprechend hoher Dosis jedoch für alle Lebewesen toxisch, jedoch mit unterschiedlichen Vergiftungserscheinungen, verschiedenen Verteilungscharakteristiken, Akkumulationen und Retentionszeiten im Organismus.

Es konnte nicht überprüft werden, zu welchen Anteilen anorganisches Quecksilber in elementarer oder ionischer Form in der Lösung analysiert wurde. WEIß und MAIER (154) dokumentierten, daß das nachgewiesene Quecksilber im Putzwasser nicht aus abgeriebenen Amalgampartikeln stammt, da die Quecksilberwerte mit den in der Luft gemessenen Quecksilberdampferten eng korrelieren und beim Temperieren sowie Umrühren der Putzflüssigkeit Quecksilberdampf entweicht.

Die toxikologische Bedeutung und Wirkung des Quecksilbers ist von seiner Zustandsform abhängig. Die orale Aufnahme von flüssigem Quecksilber ist ungefährlich, da die Resorptionsrate im Magen-Darmkanal bei ungefähr 0,01 % liegt (13,150,160). Innerhalb 24 und 48 Stunden wird das bei zahnärztlicher Behandlung anfallende Quecksilber vollständig ausgeschieden (159). Toxikologisch bedeutsamer sind die Quecksilberionen ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ), die in der Putzflüssigkeit neben der metallischen Form auftreten. Die Resorptionsrate von Quecksilberionen aus dem Verdauungstrakt beträgt maximal 10 % (63,129,150,154). Amalgamkritiker sprechen von einer Quecksilberanhäufung im Organismus bei einer zusätzlichen Aufnahme von Quecksilber geringster Mengen neben der Aufnahme mit der Nahrung. Diese Aussage wird durch SCHIELE (127) entkräftet, da der Körper die Fähigkeit besitzt, Quecksilber über den Stuhl und Urin zu eliminieren und somit keine gesundheitlichen Schäden zu erwarten sind.

Eine Sensibilisierung des Amalgamträgers durch Quecksilber ist möglich, da schon eine sehr geringe Dosis des körperfremden Metalls beim Zweitkontakt das Immunsystem stimulieren kann, sind allergische Reaktionen nicht auszuschließen (89).

Da die Bevölkerung zu etwa aus 90 % aus Amalgamfüllungsträgern besteht (117,137) und das Reinigen der Zähne mit Zahnpaste und Zahnbürste für den täglichen Gebrauch empfohlen und durchgeführt wird, sollte eine Zahnpaste mit niedrigem RDA-Wert gewählt werden (z.B. Sensitivprodukte), deren Putzkörperbeschaffenheit die Amalgamoberfläche so wenig wie möglich angreift und damit ein Herauslösen von Quecksilber minimiert wird. Ein Datenvergleich mit denen von 1988 auf dem europäischen Markt gefundenen Zahnpasten zeigt ohnehin deutlich einen rückläufigen Trend für die Anwendung von Silikaten als Putzkörper mit hoher Abrasivität (165).



Die „WEMA UMWELTFORSCHUNG“ (156) äußerte die Hoffnung, daß die Anwendung von Zahncremes mit geringer Abrasivität die Oxidschichten der Amalgamoberflächen nicht komplett zerstört und deshalb Quecksilber im Speichel absinken kann.

STACHNISS (136) empfiehlt Zahnpasten zum Polieren mit minimaler Abtragung, auch wenn die Amalgamoberfläche nach der Pastenanwendung noch Kratzspuren von den Schleifkörpern aufweist. Außerdem kann durch die Anwendung von Zahnpasten mit geringem Putzkörperanteil und niedrigem RDA-Wert eine gute Endpolitur und ein ausreichender Glanzeffekt auf der Amalgamoberfläche erreicht werden. Voraussetzung dafür sind eine Zahnputztechnik mit niedrigem Anpreßdruck und Vermeidung zu langer Putzzeiten. Des weiteren reduziert die Verwendung einer Zahnbürste mit weichen Kunststoffborsten die Quecksilberabgabe erheblich, jedoch darf die Reinigung der Zähne nicht eingeschränkt werden. Aufgrund der Quecksilberbelastung im Abrasionsgemisch wird ein gründliches Ausspülen des Putzwassers empfohlen. Zahnpasten und Zahnpulver zur Entfernung festhaftender Tee- und Nikotinbeläge, wie „Smile LCR Smokers“, „Dr. Best Zahn Weiß“, „Settima“ und „Blendax Anti Belag“ sollten maximal zweimal pro Woche verwendet werden, da diese Produkte hohe prozentuale Anteile von Putzkörpern mit großer Härte, Korngröße und scharfer äußerer Kornstruktur beinhalten, die eine starke Abrasivität bzw. hohe Quecksilberfreisetzung bedingen (81). Das Zahnpulver „Smile LCR Smokers“ wird ausdrücklich für den gelegentlichen Gebrauch empfohlen, dagegen fehlen diese Hinweise bei den anderen Zahnpasten, deren RDA-Wert über 100 lag.

Ein Zahnarztbesuch, der zweimal jährlich stattfinden sollte, beinhaltet im Rahmen der Prophylaxemaßnahmen eine Kontrolle der Amalgamfüllung mit dem Ziel, die Metalloberflächen regelmäßig nachzupolieren und die quecksilberreichen Schichten abzutragen, um die Freisetzung von Quecksilber während des Zähneputzen, beim Kauakt und infolge der okklusalen Abrasion zu verringern. Die Polierinstrumente (Abrasivegummipolierer und Finierer) sind stets bei gleichmäßigem Druck und geringer Geschwindigkeit anzuwenden, da durch das Auftreten von Hitze vermehrt Quecksilber austreten kann und zusätzlich die Politur erschwert wird. Die Anwendung von gewendelten Hartmetallfinierern sollte schonend und mit stetig wechselnder Richtung erfolgen, damit die unregelmäßig mit Rillen versehenen Amalgamoberflächen besonders bei frisch gestopften Amalgamfüllungen nicht noch tiefer eingegraben werden, wie sie unter dem Rasterelektronenmikroskop festgestellt wurden. Eine Anwendung gerade verzahnter Hartmetallfinierer ist nicht anzuraten, weil plastisch deformierende Instrumente besonders beim Arbeiten mit ständig stark wechselnden Druckbelastungen tiefe Gräben mit seitlich aufgeworfenen Wällen hervorrufen (136).

Um den Übergang von Quecksilber aus amalgamgefüllten Zähnen in das angrenzende Gewebe zu verringern – SCHIELE et al. (130) errechnete eine Quecksilberkonzentration in der Zahnpulpa von amalgamgefüllten Zähnen, die im Median 35 mal höher liegt als bei ungefüllten Zähnen – wird eine dichte Unterfüllung empfohlen, die einerseits eine Barriere zwischen dem Amalgam und den Strukturen von Schmelz und Dentin bildet und andererseits den notwendigen Druck beim Kondensieren des Non-Gamma-2 Amalgams standhält.

Beim Polieren und „Ausbohren“ von Amalgamfüllungen sollte mit möglichst niedrigen Drehzahlen (Politur: 5000 bis 18000 U/min, Ausbohren: 30000 U/min), geringer Anpreßkraft, Wasserspraykühlung zur Vermeidung zu hoher Reibungswärme und Absaugung am Zahn sowie Speichelabsaugung parallel erfolgen. Das „Ausbohren“ von Amalgam kann unter Verwendung von Kofferdam, der den zu behandelnden Zahn von der restlichen Mundhöhle und Nasenöffnung dicht abschließt, durchgeführt werden (43).

Die Politur der Amalgamfüllung erreicht eine Verdichtung der Oberfläche und eine Reduktion der Rauigkeit. Somit können Triggerfunktionen ausgeschaltet (136) sowie ein Eindringen von Elektrolyten verhindert werden (162). Das Amalgam wird edler und erhält höhere Beständigkeit gegenüber Angriffen, je geringer die Oberflächenrauheit und der Gamma-2-Phasengehalt bei noch vorhandenen alten Füllungen ist. Grundsätzlich muß auch eine Hochglanzpolitur für die Gamma-2-freien Amalgame gefordert werden, um die Eigenschaften der heterogenen Legierungen im Hinblick auf die Biokompatibilität zu optimieren und die auf polierten Flächen verstärkte stattfindende Ausbildung von Deckschichten zu fördern (153).

Der Verzicht auf Gamma-2-haltige Amalgame und die Beschränkung der Amalgamanwendung auf hochwertige Gamma-2-freie Silberamalgame werden schon seit einigen Jahren von den Zahnärzten, angehalten durch die Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes, umgesetzt. Die Verarbeitung des Amalgams und seine Qualität werden hauptsächlich durch die korrekte Arbeitsweise des Zahnarztes bestimmt (4,162). Die Bundeszahnärztekammer und Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung weisen auf eine besondere Berücksichtigung, die die Behandlung mit Amalgam durch den Zahnarzt betreffen, wie Pulpa-/Dentin-Schutz vor der Amalgamapplikation, regelrechte Aushärtung der Legierung, Amalgampolitur und Wahl eines Gamma-2-freien Amalgams, hin (73).

## **6.8 Weitere Möglichkeiten der Putzmaschine zur Untersuchung der Quecksilberfreisetzung**

Die experimentelle Prüfung der Quecksilberfreisetzung allein liefert kein vollständiges Ergebnis, das den tatsächlichen Verhältnissen beim Zähneputzen in vivo entspricht. Vergleiche der in vitro Ergebnisse mit den Bedingungen in der Mundhöhle sind schwierig, nicht nur wegen der Interaktion der Speichelproteine, des Schutzeffektes des exogenen Zahnoberhäutchens, der verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen im menschlichen Speichel und wässrigen Lösungen, der variablen pH-Werte und der unkontrollierten mechanischen Beanspruchungen der Zähne und Restaurationen während des Kauaktes, Schluckens, Zähenputzens, Kauens von Kaugummi und der potentiellen Parafunktionen. Eine Simulation all dieser Parameter unter in vitro Verhältnissen ist nicht zu erreichen, jedoch geben die Ergebnisse in einem in vitro Experiment einen Einblick in die mögliche Freisetzungsrates von Quecksilber aus Amalgam unter variablen Bedingungen. Die mit der Putzmaschine erzielten Quecksilberabgaben sind relative Werte, da sie von dieser Prüfmethode abhängig sind (36).

Alle in vitro Studien bei Verwendung von Abrasionsmaschinen sind bestrebt, möglichst realitätsgetreu die in vivo Verhältnisse wenigstens in wesentlichen Teilen zu erfassen, obwohl ein experimenteller Versuchsaufbau immer von der klinischen Situation abweicht. Einflußfaktoren, wie Alkohol, Zigarettenrauch und weitere exogene Faktoren, bedingt durch die Nahrungsaufnahme, sowie die individuellen Unterschiede des Speichels bestehend aus einer Mischung von organischen und anorganischen Substanzen, welche die Quecksilberabgabe beeinflussen, werden nicht berücksichtigt.

Die Durchführung von Abrasionsversuchen zur Messung der Quecksilberfreisetzung von in vitro gestopften Amalgamfüllungen kann mittels der Putzmaschine so modifiziert werden, daß eine kombinierte horizontale und vertikale Bürstenbewegung realisierbar wird. Dadurch können Voraussetzungen geschaffen werden, die dem täglichen Putzvorgang noch näher kommen.

Bei langen Putzzeiten wäre es wichtig, während des Bürstvorganges ein Rührwerk für die Suspension einzusetzen, damit ein Sedimentieren der Zahnpasten verhindert wird und sich die Schleifmittel auf dem Boden nicht absetzen.

Zur Absicherung der Übertragbarkeit der ermittelten Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen auf die Praxis wäre es sinnvoll, einen Nachweis zu erbringen, ob die Zahl der Amalgamfüllungen eine Erhöhung der Quecksilberbelastung in Flüssigkeiten zur Folge hat. In der Literatur liegen zu diesem Thema divergierende Ergebnisse vor (150). SCHIELE et al. (129) bringen 1996 zum Ausdruck, daß bis dahin keine statistische Sicherheit einer Abhängigkeit zwischen den Quecksilberkonzentrationen im Speichel und der Amalgamfüllungsanzahl besteht und widersprechen den Darlegungen von OTT (113) und WIRZ (159), die Korrelationen zwischen diesen Parametern insbesondere nach dem Kauen dokumentierten (86). Sollte die bestimmte Quecksilbermenge proportional zu der Menge oder der Oberfläche des inkubierten und abradierten Amalgams sein, könnte die Anreicherung des Quecksilbers im Putzgemisch auf Sättigungserscheinungen hin überprüft werden.

Ungenauere Versuchsbedingungen, besonders bei in vitro Experimenten, können Ergebnisse vortäuschen, die von der Realität abweichen (62). Deshalb wäre es von großer Bedeutung, ergänzend auf die Wechselbeziehung der Quecksilberfreisetzung und verschiedenen pH-Werten in Putzlösungen einzugehen. Zahnpasten verschiedener Zusammensetzungen können sauer, neutral oder basisch reagieren. Die ISO-Norm legt einen relativ großen pH-Bereich von 4,0 bis 10,5 fest. Kariesprophylaktisch sind fluoridhaltige Zahnpasten wirksamer und basieren auf schwach sauren Konzentrationen (141). Entgegen der guten Effektivität von Fluoriden im sauren Milieu kann Quecksilber darin in Ionenform vermehrt aus Amalgam austreten (86,143).

Die dem Organismus zugeführte Quecksilbermenge ist u.a. auch von den Trink- und Eßgewohnheiten sowie vom Verhältnis der Mund- zur Nasenatmung abhängig (3). Aufgrund von Temperatur- und pH-Wert-Schwankungen bei einer Aufnahme von heißer oder saurer Nahrung kann Quecksilber unter physiologischen Bedingungen möglicherweise beim Zähneputzen in unterschiedlicher Menge abgegeben werden.

ONAT (112) beschreibt eine geringe Zunahme der Menge in Lösung gegangenen Quecksilbers ( $\varnothing$  4,3  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) bei einer Temperaturerhöhung von 25 auf 40 °C. Ein Anstieg der Temperatur einer Abrasionslösung um 17 °C nach der Methode von HEATH und WILSON (54) verändert die Abrasion mit Hilfe einer Abrasionsmaschine zunehmend bis um den Faktor 1,5.

Aus Amalgamfüllungen wird meßbarer Quecksilberdampf in die Umgebung freigesetzt. Die konstruierte Putzmaschine mit separaten Putzkammern ermöglicht für weitere Versuche, die emittierten Quecksilbermengen durch zwei abführende Arretierungen zu erfassen. Elementares dampfförmiges Quecksilber wird wegen seiner Fettlöslichkeit und hohen Diffusionsfähigkeit zu ungefähr 80 % auf dem Weg über die Lungen im Körper resorbiert (150). Aufgrund der hohen Resorptionsrate von Quecksilber durch die Dampfinhalation kann diese Quecksilberbelastung aus Amalgamfüllungen für das Gesundheitsrisiko folgenschwerer sein als das Verschlucken von Abrasionsprodukten mit dem Speichel.

## 7. Schlußfolgerung

Für die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen sind die Korrektheit der Amalgamverarbeitung, die Art des Amalgams, dessen Alter und die Qualität der Oberflächenbearbeitung durch die Ausarbeitungs- und Poliertechnik wesentlich. Ebenfalls zu beachten sind die Verwendung von Zahnpasten, Zahnbürsten und Putzdauer bzw. Putzgeschwindigkeit sowie Auflage auf die Bürstenköpfe und Quantität des Putzmediums.

- Eine in vitro Prüfung der Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen in destilliertes Wasser und in verschiedene Zahnpastenaufschwemmungen ist mit Hilfe einer Abrasionsmaschine möglich. Die meßbaren Quecksilberkonzentrationen unterliegen einer geringen Streuung, die Meßwerte einer Versuchsreihe sind unter gleichen Putzbedingungen reproduzierbar.
- Das Putzen von Amalgam führt zu erhöhten Quecksilberkonzentrationen in wässrigen Lösungen im Vergleich zu ruhenden, nicht unter dem Einfluß der Putzabrasion stehenden Prüfkörpern aus Amalgam.
- Die Verstärkung der Quecksilberabrasion durch schleifkörperhaltige Zahnpasten und durch Verwendung von Zahnbürsten ist experimentell meßbar.
- Infolge mechanischer Bearbeitung der Amalgamoberfläche mit einer Zahnbürste und destilliertem Wasser als Putzmedium ist es möglich, Quecksilber in geringen Mengen herauszulösen. Die Quecksilbermenge variiert mit Alter, Oberflächenbeschaffenheit und Legierungsart des Amalgams.
- Die Verwendung einer Zahnpaste erhöht die Quecksilberabgabe beim Putzvorgang, die Menge freigesetzten Quecksilbers korreliert positiv mit der Höhe des vom Hersteller angegebenen Wertes der Radiotracer-dentin-abrasion (RDA). Eine Ausnahme stellt die Zahnpaste „Original Tübinger“ dar. Die Quecksilberfreisetzung bei Verwendung dieser Zahncreme, deren RDA-Wert laut Herstellerangaben bei 5 liegt, müßte deutlich niedriger ausfallen, als festzustellen war.
- Die Messung des beim Putzen mit Hilfe einer Putzmaschine freigesetzten Quecksilbers aus in vitro gestopften Amalgamfüllungen kann als Maß für die Abrasivität von Zahnpasten angesehen werden, wenn diesen keine Schwefelverbindungen zur Bindung von Quecksilber zugesetzt sind.
- Die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen ist umso größer, je öfter und langsamer die Amalgamoberfläche geputzt wird (Erhöhung der Bürstenstrichanzahl, Erniedrigung der Putzfrequenz) und je größer der Auflagedruck der Zahnbürsten ist.
- Niedrig abrasive Zahnpasten („Oral B Sensitive“, „Original Tübinger“, „El-ce med Sensitive Plus“ und Kinderzahnpasten) führen zu geringen Quecksilberabgaben, schließen sie aber nicht aus.
- Der Gehalt an Schwefel bzw. Schwefelverbindungen („Original Tübinger“) und Ananas-Bromelain-Komplexen („El-ce med Sensitive Plus“) in Zahnpasten kann im Vergleich zu anderen Pflegeprodukten eine Reduzierung der Quecksilbermeßwerte fördern.

- Erhöhung der Borstenanzahl, größere Borstenfelddbreite bzw. Borstenfeldlänge sowie Borstendurchmesser einer Zahnbürste bewirken einen höheren Quecksilberabrasionswert pro Putzeinheit.
- Die gefundenen höheren Quecksilberabrasionswerte bei Verwendung der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ erklärt sich weiterhin in der Tatsache, daß die Vergleichszahnbürste „TePe Select Special care“ feinere Borsten mit geringerer Härte besitzt. Die Härte ist als Widerstand definiert, den ein Körper (Amalgamprobe) dem Eindringen eines anderen (Zahnbürste) entgegensetzt (9,62).
- Unpolierte Prüfkörper aus konventionellem und Gamma-2-freiem Amalgam geben aufgrund größerer Oberflächenrauigkeit (größere Amalgamfläche) beim Putzen vermehrt Quecksilber in wässrige Lösungen ab als finierte und polierte Amalgamoberflächen.
- Quecksilber wird aus frisch gelegten Amalgamfüllungen vermehrt abgegeben, wobei sich die Menge nach vier Tagen aus konventionellem Amalgam nicht reduziert. Jedoch wird nach zehn Tagen eine Verringerung der Quecksilberfreisetzung des Gamma-2-freien Amalgams im Putzversuch deutlich.
- Unterschiede bezüglich der Quecksilberabgabe in das wässrige Medium bestehen zwischen konventionellen („Dentargam“) und neueren Edalamalgam-Füllungen („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“).

Die Feststellung von RIETHE (119) stimmt mit den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit überein: „Es gibt keinen triftigen Grund für den Gebrauch einer Zahnpaste mit einer größeren Abrasivität. Zahnpulver sind abrasiver als Zahnpasten.“ Um die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen beim häuslichen Putzvorgang so gering wie möglich zu halten, sollte ein Zahnpflegemittel eingesetzt werden, das die mechanische Reinigungswirkung der Zahnbürste unterstützt, jedoch die eingesetzten Putzkörper ein Minimum an Abrasion erzielen.

Die von der WHO als maximal annehmbarer Grenzwert für die tägliche Quecksilberaufnahme wird in Anbetracht der maximal ermittelten Quecksilberwerte (Bürstenstrichanzahl 4000, Putzfrequenz 2 Hz) in dieser Arbeit deutlich unterschritten. In Anlehnung an die von SCHIELE (127) getroffene Schlußfolgerung bestätigt sich die These, daß im Vergleich zu der Gesamtbelastung des Menschen der Quecksilberanteil aus Amalgamfüllungen zu vernachlässigen ist.

Die tägliche Quecksilberaufnahme mit der Nahrung (22 µg), Atemluft (1 µg), Trinkwasser (1 µg) (127) und durch die anorganische Quecksilberfreisetzung nach zweimaliger, intensiver Putzabrasion aus zwei dreiflächigen frisch gelegten Amalgamfüllung unter Verwendung einer stark abrasiven Zahnpaste beträgt maximal 27 µg, das entspricht etwa zwei Drittel des Grenzwertes von 43 µg.

Die freigesetzte Menge an Quecksilber aus einer 50,3 mm<sup>2</sup> großen und 1,5 g schweren Amalgamfüllungen nach Putzabrasionen unter verschiedenen Versuchsbedingungen liegt deutlich unter den täglich mit der Nahrung aufgenommenen und auch unter den toxikologisch bedenklichen Werten.

Amalgam- bzw. Quecksilberphobien sind von Angst getragene Phantasien, deren Vorstellung „Amalgam raus – Gold rein“ eine bildhafte Selbstdarstellung einer sich verändernden Psyche beschreibt und den zahnmedizinischen Wirklichkeitssinn mißversteht (47). Letztendlich hilft ein Amalgamverbot den psychogen belasteten Patienten nur kurzfristig. Die psychosomatisch Erkrankten würden sich vielleicht andere „Objekte“ auswählen (137), um ihre gesundheitlichen Probleme im Zusammenhang mit Quecksilber zu beklagen.

Durch den Nachweis für die Unbedenklichkeit von Amalgam, vor allem von „Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“, in bezug auf die Quecksilberfreisetzung aus frisch gestopften Füllungen im Abrasionsversuch kann auch in Zukunft der universelle Einsatz von Amalgam befürwortet werden. Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen und der höheren Quecksilberfreisetzung von „Dentargam“ in allen Putzversuchen sowie der Überlegenheit der Non-Gamma-2 Amalgame (in Anbetracht der Materialeigenschaften gegenüber konventionellen Amalgamen) wird die Richtigkeit der ausschließlichen Anwendung Gamma-2-freier Edlamalgame nochmals unterstrichen. Doch letztendlich bleibt die beste Alternative zur Füllungstherapie die Prophylaxe mit Hilfe mechanisch wirkender Mittel (Zahnbürste oder fluoridhaltige Zahnpasten) zur Vermeidung von kariösen Läsionen und parodontalen Erkrankungen. „Die beste Zahnfüllung ist gar keine Füllung“ (88).

## 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quecksilberfreisetzung durch Putzabrasion unter Verwendung von Zahnbürste und Zahnpaste aus in vitro gestopften Amalgamfüllungen in einer wässrigen Lösung untersucht. Die dazu benötigte Putzmaschine besitzt sechs Haltevorrichtungen für die Aufnahme der Zahnbürstenköpfe und entsprechend sechs Putzcontainer zum Einfüllen der Putzgemische bzw. zur Erfassung der Quecksilberkonzentrationen. Zur Herstellung der Amalgamprüfkörper wurden vorgeformte Kunststoffzylinder aus einem kaltaushärtenden Epoxidharz verwendet. Die ausgebetteten Rohkörper konnten nach einseitiger Bohrung entsprechend der Kavitätenumrißform mit Amalgam portionsweise gestopft werden. Die ausgehärteten, im feuchten Milieu gelagerten Amalgamproben mit jeweils einer Oberfläche von 50,3 mm<sup>2</sup> wurden in den Putzcontainern mit 10 ml Putzflüssigkeit umspült. Die Abrasionsmaschine führt horizontale Hin- und Herbewegungen mit unterschiedlichen Frequenzen bis zu 2 Hz entlang der Prolongationsachse der parallel gestellten Bürstenarme durch. Innerhalb eines Versuches bei einer Putzfrequenz von 2 Hz und einer Putzdauer von ca. 8 min wurde jede Amalgamoberfläche 2000 mal bestrichen. Verschiedene Metallmassen zwischen 50 und 150 g bewirkten ein Andrücken der Bürstenköpfe auf die Amalgamprüfkörper. Die mit Quecksilber verunreinigten Arbeitsmaterialien konnten durch Spülung mit destilliertem Wasser, Reinigung im Ultraschallbad und Spülautomaten gesäubert werden. Mit Hilfe der kalten flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie wurden die Quecksilberkonzentrationen in der Abrasionsflüssigkeit bestimmt. Die Oberflächen der Amalgamfüllungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop und der Profilometriezeichnung bildhaft dargestellt.

Die Testmaschine erwies sich als ein geeignetes Modell zur Simulierung der Quecksilberfreisetzung aus Amalgamproben, welches leicht und schnell zu handhaben ist. Außerdem ermöglichte die Apparatur variable Einstellungen unterschiedlicher Testparameter in bezug auf die angewendeten Materialien und Justierung der Putzmaschine. Alle in vitro Versuche lieferten verwertbare Ergebnisse, die reproduzierbar und miteinander vergleichbar sind sowie bei Verwendung kleinster Datenmengen statistische Aussagekraft besitzen ohne die Verknüpfung zur klinischen Situation zu verlieren.

Die Untersuchungen ergaben eindeutig eine unterschiedlich hohe Quecksilberabgabe aus frisch gestopften gegenüber älteren Amalgamfüllungen in das Putzmedium in Abhängigkeit von der Bürstenstrichanzahl, Auflage, Putzfrequenz, Versuchsdauer, Mischungsverhältnis von Zahnpaste und destilliertem Wasser, Oberflächenbeschaffenheit der Amalgamfüllung, Amalgamlegierung, Zahnbürstentyp, Lagerungsdauer und Wiederverwendung der Amalgamprüfkörper. Die Simulierung der täglichen Mundhygiene mit Zahnbürste und Zahnpaste bei Veränderungen der Putzparameter führten zu Quecksilberfreisetzungen zwischen 0,35 und 6,98 µg/50,3 mm<sup>2</sup> Amalgamoberfläche. Putzversuche mit destilliertem Wasser ohne Zahnpastenanwendung verursachten noch geringere Quecksilberfreisetzungen (0,014 bis 0,26 µg/50,3 mm<sup>2</sup>).



Anschließend wurden 10 verschiedene Zahnpasten auf ihren abrasiven Effekt bezüglich der Quecksilberfreisetzung bzw. in Abhängigkeit vom entsprechenden RDA-Wert der Paste geprüft. Die zusätzliche Verwendung von schwach abrasiven Zahnpasten („Oral B Sensitive“) im Putzgemisch bewirkten eine Mindestzunahme der Quecksilberfreisetzung von 0,33 auf 0,57 µg/50,3 mm<sup>2</sup> Amalgamoberfläche im Vergleich zu Putzversuchen ohne der Anwendung verdünnter Zahnpasten. Sehr stark abrasive Zahnpflegeprodukte, wie das Zahnpulver („Smile LCR Smokers Zahnpulver“), die Anti Belag Produkte („Blendax Anti Belag“ und „Settima“) sowie die 10%ige Anwendung einer Zahnweißpaste („Dr. Best Zahnweiß“) in destilliertem Wasser, verursachten im Putzversuch eine durchschnittliche Quecksilbererhöhung um 1,45 µg/50,3 mm<sup>2</sup> Füllungsfläche.

Die Meßergebnisse wurden statistisch ausgewertet, graphisch dargestellt und abschließend diskutiert.

Die Versuchsergebnisse wurden hinsichtlich ihrer toxikologischen Bedeutung in bezug auf die Gesamt-Quecksilberaufnahme am Tage bewertet. Ein Vergleich der freigesetzten Menge an Quecksilber mit anderen in vitro durchgeführten Studien wurde möglich.

Empfehlungen zur Wahl der Mundpflegemittel, Putzen mit viel oder wenig Zahnpaste, Erläuterungen der Putzparameter, wie Bürstenstrichanzahl, Auflage, Putzdauer und abschließende Bemerkungen zur optimalen Bearbeitung der Amalgamoberfläche und Verwendung der richtigen Amalgamlegierung zur Minderung der Quecksilberbelastung wurden gegeben.

Die Ergebnisse dieser Studie sowie der derzeitige Kenntnisstand belegen, daß das Dentalamalgam als sicher und zuverlässig hinsichtlich der Quecksilberabgabe aus der Amalgamoberfläche zu betrachten ist. Eine erhöhte Quecksilberbelastung des Organismus wird hauptsächlich von der Nahrungsaufnahme und der Umwelt bestimmt und weniger vom Vorhandensein von Amalgamfüllungen (160).

Das Restaurationsmaterial Amalgam ist seit dem 14.06.1998 im europäischen und deutschen Medizinprodukterecht erfaßt, welches einen Vertrieb und Einsatz erst nach Erfüllen von grundlegenden Anforderungen und Zertifizierung spezieller Prüfstellen möglich macht. Trotz der Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen und der Resorption in den Körper wird die Verkehrsfähigkeit des zahnärztlichen Werkstoffes Amalgam als ein Medizinprodukt weiterhin als plastisches Füllmaterial bestätigt (46).

Die Quecksilberexposition aus Amalgam kann erst dann im Sinne der Prävention von Allergien und Unverträglichkeiten reduziert werden, wenn ein Ersatz durch alternative, inerte Restaurationsmaterialien mit ausreichender Qualität und vertretbarem Preis-Leistungsverhältnis und Verbesserung der zahnärztlichen Prophylaxe möglich wird (150). Letztendlich mißt die Weltgesundheitsorganisation einer fortgesetzten Sicherheits- und Wirksamkeitsüberwachung des Restaurationsmaterials Amalgam große Bedeutung bei (157).

## 9. Literaturverzeichnis

- (1) ADA Council on Dental Therapeutics      Abrasivity of current dentifrices.  
J Am Dent Assoc 81; 1970, 1177-1178
  
- (2) Amalgam-Giftmüll im Mund?      Öko-Test Sonderheft.  
1994, 1-3
  
- (3) Arndt D      Stoffmonographie Quecksilber-Referenz- und Human  
Biomonitoring-Werte (HBM).  
Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz  
42;1999, 522-532
  
- (4) Barbakow F, Ackermann M, Krejci I und Lutz F      Amalgam als Maß in der Füllungstherapie.  
Schweiz Monatsschr Zahnmed 11; 1994, 1341-1350
  
- (5) Barbakow F, Imfeld Th, Lutz F, Stookey G and Schemehorn B      Dentin abrasion (RDA), enamel abrasion (REA) and  
polishing scores of dentifrices sold in switzerland.  
Schweiz Monatsschr Zahnmed 99; 1989, 408-413
  
- (6) Babendererde E, Held M und Unterspinn S      Untersuchungen zur Diffusion des Quecksilbers aus Silber-  
Zinn-Amalgam Füllungen mittels Hg<sup>203</sup>.  
Dtsch Stomat 20; 1970, 343-348
  
- (7) Barnarius R, Mieler J und Singert M      Untersuchungen über den Reinigungseffekt von Zahnbürsten  
und Zahnpasten.  
Dtsch Stomat 17; 1967, 598-606
  
- (8) Berdouses E, Vaidyanathan TK, Dastane A, Weisel C, Houpt M and Shey Z      Mercury release from dental amalgams: an in vitro study  
under controlled chewing brushing in an artificial mouth.  
J Dent Res 74; 1995, 1185-1193

- 
- (9) Berglund A Estimation by a 24-hour study of the daily dose of intra-oral mercury vapor inhaled after release from dental amalgam.  
J Dent Res 69; 1990, 1646-1651
- (10) Berglund A and Molin M Mercury vapor release from dental amalgam in patients with symptoms allegedly caused by amalgam fillings.  
Eur J Oral Sci 104; 1996, 56-63
- (11) Beyler K und Mooser M Zahnfleischverletzungen durch Zahnbürstenborsten.  
Dtsch Zahnärztl Z 15; 1960, 1443-1448
- (12) Björn H and Lindhe J Abrasion of dentine by toothbrush and dentifrice. A methodological study.  
Odont Revy 17; 1966, 17-27
- (13) Bliefert C Umweltchemie.  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-Weinheim; 1995
- (14) Bonhoeffer KF und Reichardt H Der optische Nachweis der Löslichkeit von Quecksilber in Wasser.  
Naturwissenschaften 17; 1929, 933
- (15) Brandenberger H und Bader H Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch flammenloses atomares Absorptionsverfahren.  
Helv Chim Acta 50; 1967, 1409-1415
- (16) Brune D and Evje DM Initial corrosion of amalgam in vitro.  
Scand J Dent Res 92; 1984, 165-170
- (17) Burgett FG and Ash MM Comparative study of the pressure of brushing with three types of toothbrushes.  
J Periodontol 45; 1974, 410-413

- 
- (18) Camman K Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung.  
Spektrum, Akademischer Verlag GmbH Heidelberg/Berlin;  
2001
- (19) Carter L, Chipperfield PNJ, Malle KG und Tayler D Der Mensch und der Quecksilber-Haushalt.  
Chem Ind 31; 1979, 96-98
- (20) Cascorbi I, Knorr Z, Schiele R und Petschelt A Ergebnisse aus dem Erlanger „Untersuchungszentrum Amalgam“.  
Anlage WB 4; 1994, 18-23
- (21) Christ M und Riethe P Über die Auswirkung verschiedener Stopfdrucke und Stopftechniken auf die Druckfestigkeit, den Quecksilbergehalt und die Porosität von Amalgamprüfkörpern.  
Dtsch Zahnärztl Z 27; 1972, 725-732
- (22) Dermann K Die neuen Amalgame.  
Dtsch Zahnärztekalendar 39; 1980, 85-97
- (23) Deutsches Institut für Normung e.V. Hrsg. DIN 4768, 4287, ISO 11562.  
Beuth Verlag Berlin; 1990
- (24) Diehl W Flammenlose atomabsorptionsspektrographische Untersuchungen über die Abgabe von Quecksilber aus Silberzinn- und Kupferamalgamfüllungen in Flüssigkeiten.  
Med Diss Tübingen; 1974
- (25) Dill MS Determination of sub microgram qualities of mercury in water and lithium hydroxide solutions.  
AEC Research and development Report Y-1572 Oak Ridge;  
1967

- 
- |      |   |   |
|------|---|---|
| (26) | Erler M   | Auch intensive Mundhygiene erhöht die Quecksilberbelastung nicht.<br>DZW 24; 2000, 1  |
| (27) | Europäische Norm EN   | Legierungen für Dentalamalgam.<br>21559 : 1991; ISO 1559 : 1986   |
| (28) | Europäische Norm EN   | Zahnärztliche Amalgamateuren.<br>EN ISO 7488 : 1995   |
| (29) | Europäische Norm EN   | Zahnärztliches Quecksilber.<br>21560 : 1991; ISO 1560 : 1985  |
| (30) | Europäische Norm EN   | Zahnpasten.<br>EN ISO 11609 : 1998  |
| (31) | Fauler Zahn-was nun?  | Journal Gesundheit.<br>Test-Heft 7; 1995, 764-766   |
| (32) | Ferracane J, Adey J,<br>Wiltbank K, Nakajima H and<br>Okabe T | Vaporization of Hg from Hg-in amalgams during setting and after abrasion.<br>Dental Mater 15; 1999, 191-195                     |
| (33) | Ferracane JL, Mafiana P,<br>Cooper C and Okabe T              | Time dependent dissolution of amalgam into saline solution.<br>J Dent Res 66; 1987, 1331-1335                                   |
| (34) | Franz G   | Abrasionswirkung von Zahnpasten nach Putzversuchen im Mund.<br>Dtsch Zahnärztl Z 37; 1982, 890-895                              |
| (35) | Franz G   | Untersuchungen der Kunststoffoberfläche auf mögliche Veränderungen durch das Zähneputzen.<br>Zahnärztl Mitt 64; 1974, 1228-1234 |

- 
- (36) Franz G Untersuchungen zum Einfluß von Zahnpasten auf Zahnhartsubstanzen.  
ZWR 10; 1977, 515-517
- (37) Friedrich Th und Friedrich W Untersuchungen zum Einfluß der Ausgangslegierung und der Amalgamzubereitung auf ausgewählte Eigenschaften von Dentalamalgamen.  
Med Diss Jena; 1986
- (38) Gainsford ID Silberamalgam in der zahnärztlichen Praxis.  
Georg Thieme Verlag Stuttgart; 1983
- (39) Gasser F Gamma-2-freie Amalgame unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der elektronischen Röntgenmikrosonde.  
Wissenschaft und Forschung 7; 1981, 1281-1298
- (40) Gebel Th und Dunkelberg H Einfluß des Kaugummikonsums sowie einer dentalen Nachbarschaft von Amalgamfüllungen zu metallischen Restaurationen anderer Art auf den Quecksilberurinhaushalt.  
Gustav Fischer Verlag; 1996, 69-75
- (41) Göschel H BI-Handlexikon in zwei Bänden.  
VEB Bibliographische Institut Leipzig; 1983
- (42) Gratzfeld U SmithKline Beecham GmbH & CO. KG.  
Qualitätsmanagement und Kundenservice Bühl; 2000
- (43) Grundlagen der Prävention Quecksilber in Zahnarztpraxen.  
Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege (BGW) Hamburg; 1997

- 
- (44)      Gölzow HJ und Busse G      Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener Zahnputzmethoden und Zahnputzmittel.  
Dtsch Zahnärztl Z 25; 1970, 1126-1134
- (45)      Guo T und Baasner J      Analysentechnische Berichte: Atomabsorption Bestimmung von Quecksilber in Urin/Speichel mit der Fließinjektions-AAS.  
Perkin Elmer GmbH Überlingen, TSAA 26 D; 1994
- (46)      Harhammer R      Zur Risikobewertung des zahnärztlichen Füllungswerkstoffes Amalgam.  
Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte, Bonn  
Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 44; 2001, 149-154
- (47)      Häfner H und Heydewolf A      Iatrogene Amalgam-Phobie; Medizin Diskussion.  
Dtsch Ärztebl 92; 1995, 386-388
- (48)      Halbach S, Hickel R,  
Meiners H, Ott K,  
Reichl FX, Schiele R,  
Schmalz G und Staehle HJ      Amalgam im Spiegel kritischer Auseinandersetzungen.  
Interdisziplinäre Stellungnahmen zum „Kieler Amalgamgutachten“.  
Institut der Deutschen Zahnärzte (IDZ)  
Deutscher Ärzte Verlag Köln; 1999
- (49)      Halbach S, Hickel R,  
Meiners H, Ott K,  
Reichl FX, Schiele R,  
Schmalz G, Staehle HJ und  
Willmes FJ      Stellungnahme zum „Kieler Amalgam-Gutachten“.  
Bundesverband der Deutschen Zahnärzte  
Bundeszahnärztekammer Köln; 1997
- (50)      Harrington E, Jones PA,  
Fisher SE and Wilson HJ      Toothbrush-dentifrice abrasion.  
Br Dent J 17; 1982,135-138

- 
- (51) Harten HU, Nägerl H und Schulte HD Statistik für Mediziner. Chapman & Hall Weinheim; 1994
- (52) Hartmann S und Spranger H Experimentelle und klinische Untersuchungen von schleifkörperhaltigen Zahnreinigungspasten. Dtsch Zahnärztl Z 37; 1982, 464-466
- (53) Hatam H Die Untersuchungen der abrasiven Wirkung von Zahnpasten und die Erstellung von Abrasionstabellen. Med Diss Hamburg; 1974
- (54) Heath JR and Wilson HJ Abrasion of restorative materials by toothpaste. J Oral Rehabil 3; 1976, 121-138
- (55) Hefferren JJ A laboratory method for assessment of dentifrice abrasivity. J Dent Res 55; 1976, 563-573
- (56) Hefferren JJ, Kingman A, Stookey GK, Lenhoff R and Muller T An international collaborative study of laboratory methods for assessing abrasivity to dentin. J Dent Res 63; 1984, 1176-1179
- (57) Heidemann D Amalgamfüllung. In: Ketterl W: Praxis der Zahnheilkunde Bd 3, 131-163 Urban und Schwarzenberg München; 1992
- (58) Helbig K Über das Stopfen des Amalgams. Dtsch Zahnärztl Z 8; 1953, 1071-1074
- (59) Hellwig E, Klimek J und Attin T Einführung in die Zahnerhaltung. Urban und Schwarzenberg München; 1995
- (60) Hellwig E, Stachniss V, Duschner H, Klimek J und Herzogenrath B Quecksilberabgabe aus Silberamalgamfüllungen in vitro. Dtsch Zahnärztl Z 45; 1990, 17-19



- 
- (61)      Hickel R und Klaiber B      Alternativen zum Amalgam.  
Dtsch Zahnärztl Z 47; 1992, 144-148
- (62)      Hoffmann J      Experimentelle Untersuchungen der abrasiven Wirkung der  
Kunststoffzahnbürsten am Verblendkunststoff und die  
Ermittlung geeigneter Prüfmethode.  
Med Diss Hamburg; 1966
- (63)      Hörstedt-Bindslev P,  
Magos L, Holmstrup P und  
Arenholt-Bindslev D      Amalgam-eine Gefahr für die Gesundheit?  
Deutscher Ärzte Verlag Köln; 1993
- (64)      Hotz PR      Die Abrasivität von Zahnpasten.  
Schweiz Monatsschr Zahnmed 95; 1985, 1066-1067
- (65)      Hughes WL      Protein mercaptides.  
Cold spring harbour symposia on quantitative biology 14;  
1950, 79-84
- (66)      Hulten HO, Johnsson E und  
Waern R      Deutsches Patentamt München  
Umschreibungsbestätigung gemäß Antrag vom 14.07.1997  
Anlage zum Schreiben vom: 4.02.1998  
Leit-Akz: 690 130 144.5-08
- (67)      Indium-      Zusatz könnte Hg-Verdampfungsrate von Amalgam  
reduzieren.  
DZW 5; 2000, 9
- (68)      Informationsblätter zum  
Thema Amalgam      Ergebnis und Bewertung der auf der „Öko 95“ in Ulm  
durchgeführten Amalgam-Studie.  
AK Umweltanalytik, Tübingen, Eberhard-Karls-Universität;  
1995
- (69)      Infothek-Information über  
Produkte zur Mundpflege      „Kosmetik-Ratgeber“.  
Quelle: Rosenkranz/Schwartau, Germa Press 1991  
Arbeitsgemeinschaft der Verbraucherverbände 7; 1996, 1-3

- 
- (70) Institut der Deutschen Zahnärzte Amalgam-Pro und Contra.  
Deutscher Ärzte Verlag Köln; 1988
- (71) Jørgensen KD Amalgame in der Zahnheilkunde.  
Carl Hanser Verlag München Wien; 1977
- (72) Jung T und Borchers L Schleif- und Poliermittel.  
In: Eichner K: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Bd 1  
Hüthig Heidelberg; 1996, 373-384
- (73) Konsenspapier: des Bundesministeriums für Gesundheit, Bundesinstitutes für Arzneimittel und Medizinprodukte, der Bundeszahnärztekammer, Kassenzahnärztlichen Bundesvereinigung, Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Deutschen Gesellschaft für Zahnerhaltung und des Bundesverbandes der naturheilkundlich tätigen Zahnärzte Deutschlands.  
Konsenspapier, Eigenverlag ; 1997, 1-3
- (74) Krause C, Babisch W, Becker K, Bernigau W, Hoffmann K, Nöllke P, Schulz C, Schwabe R, Seiwert M und Thefeld W Umwelt-Survey 1990/92, Bd 1a: Studienbeschreibung und Humanbiomonitoring.  
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Umweltbundesamtes Berlin; 1996
- (75) Kropp R Calorimetric quick test for the quantitative determination of vol.-% gamma-2-phase in dental amalgam.  
J Dentl Res 56; 1977, 691
- (76) Kropp R Neue Untersuchungsergebnisse über Amalgam.  
Quintessenz 28; 1977, 55-56

- (77) Kropp R und Haußelt HJ Die Abgabe von Quecksilber aus Dentalamalgamen an Wasser im Vergleich zur Quecksilberaufnahme des Menschen durch die normale Nahrung.  
Quintessenz 34; 1983, 1027-1031
- (78) Kropp R und Meyer R Amalgame.  
In: Eichner K: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Bd 2  
Werkstoffe unter klinischen Aspekten  
Hüthig Verlag Heidelberg; 1985
- (79) Krümmel H Schneller, höher, weißer.  
Öko-Test 10; 1999, 1-5
- (80) Lange DE Über den Einfluß verschiedener Zahnbürstentypen auf die Gingivaoberfläche.  
Zahnärztl Mitt 67; 1977, 729-736
- (81) Lange DE Zahnpasten-Inhaltsstoffe und Wirkungen.  
In: Ketterl W:  
Dtsch Zahnärztekalendar 49; 1990, 78-91
- (82) Lautenbach E Wörterbuch Zahnmedizin.  
Verlag für Zahnmedizin Hanau; 1992
- (83) Link B Richtwerte für die Innenraumluft-Quecksilber.  
Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 2; 1999, 169-173
- (84) Lo JM and Wai CM Mercury loss from water during storage: mechanism and prevention.  
Anal Chem 47; 1975, 1869-1870
- (85) Loebich O Die Erhärtung der Zahnamalgame.  
Z Metallkunde 32; 1940, 15-18

- 
- (86) Loh FG Untersuchungen über die Quecksilber-Konzentrationen in Blut, Ausatemluft und Speichel.  
Med Diss Erlangen-Nürnberg; 1984
- (87) Lothar S Angewandte Statistik, Anwendung statistischer Methoden.  
Springer Verlag Berlin; 1992
- (88) Lübke J und Wüthrich B Amalgamallergie und Amalgamkontroverse.  
Thüringer Zahnärzte Blatt 7; 1997, 475-477
- (89) Lüllmann H, Mohr K und Ziegler A Taschenatlas der Pharmakologie.  
Georg Thieme Verlag Stuttgart; 1996
- (90) Lussi A und Schoenberg V Die Quecksilberabgabe verschiedener Amalgame in vitro.  
Schweiz Monatsschr Zahnmed 101; 1991, 1405-1408
- (91) Lussi A, Meier M, Buzzi R and Hotz P Mercury and copper release from amalgams in different soft drinks.  
Dent Mater 6; 1990, 279-281
- (92) Lutz HJ Vergleichende in vitro-Blindstudie über die Reinigungseigenschaften dreier Zahnpasten.  
Med Diss Ulm; 1996
- (93) Mackert JR Dental amalgam and mercury.  
J Am Dent Assoc 22; 1991, 54-60
- (94) MAK- und BAT-Werte-Liste 2000 der deutschen Forschungsgemeinschaft Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe.
- (95) Marek M The release of mercury from dental amalgam: the mechanism and in vitro testing.  
J Dent Res 69; 1990, 1167-1174

- 
- (96) Marxkors R Beurteilung des elektrochemischen Verhaltens von Metallen in der Mundhöhle.  
In: Institut der Deutschen Zahnärzte  
Amalgam-Pro und Contra  
Deutscher Ärzte-Verlag Köln; 1988, 44-46
- (97) Mash LK, Ohomoto H, Nakajima H, Shintani H and Okabe T Mercury evaporation from amalgam after brushing with toothpaste.  
J Dent Res 76; 1997, 404 Abstract 3122
- (98) Mayer R Arbeitshygienische Untersuchungen bei der Verarbeitung von Silber-Zinn-Quecksilberlegierungen am zahnärztlichen Arbeitsplatz.  
Dtsch Zahnärztl Z 30; 1975, 181-188
- (99) Mayer R Quecksilberabgabe aus Amalgam und Quecksilberablagerung im Organismus/Toxikologische Bewertung.  
In: Institut der Deutschen Zahnärzte  
Amalgam-Pro und Contra  
Deutscher Ärzte-Verlag Köln; 1988
- (100) Mayer R und Diehl W Abgabe von Quecksilber aus Amalgamfüllungen in den Speichel.  
Dtsch Zahnärztl Z 31; 1976, 855-859
- (101) Metzler H und Metzler C Amalgam-eine Glaubensfrage.  
Schweiz Monatsschr Zahnmed 108; 1998, 753-763
- (102) Meyer G, Tewes M, Wiesner A und Nägerl H Einflußgrößen auf das Korrosionsverhalten von Amalgam.  
Dtsch Zahnärztl Z 44; 1989, 544-547
- (103) Meyer R und Gantner K Oberflächen-Vermessungen von Amalgamfüllungen im Hinblick auf mögliche Quecksilberintoxikation.  
Dtsch Zahnärztl Z 35; 1980, 1073-1074

- 
- |       |  |  |
|-------|--|--|
| (104) | Mitchell RL and Hay WE                                   | Comparison of mercury release by aged amalgams after rubbing.<br>J Dent Res 66; 1987, 291 Abstract 1474  |
| (105) | Moritz R   | Mitteilung der Dental-Kosmetik GmbH.<br>High Dent Dresden; 2000  |
| (106) | Moser HC and Voigt AF                                    | Dismutation of the mercurous dimer in dilute solutions.<br>J Am chem soc 79; 1957, 1837-1839   |
| (107) | Muss C   | Untersuchungen zur immunsuppressiven Wirkung von Dentallegierungen unter Verwendung von Recall-Antigenen: eine Praxisstudie.<br>Arzt, Zahnarzt und Naturheilverfahren 3; 2000, 18-23 |
| (108) | Neues Urteil zum Amalgam-Ersatz                          | Bundessozialgericht, AZ: B1 KR 13/1997.<br>ZMK 15; 1999  |
| (109) | Oberflächenstruktur-Parameter                            | Taylor Hobson GmbH Wiesbaden; 2000.  |
| (110) | Ohnesorge FK   | Zur Frage der Nebenwirkungen bei der Versorgung kariöser Zähne mit Amalgam.<br>Forschungsinstitut für die zahnärztliche Versorgung Köln; 1982  |
| (111) | Okabe T, Ferracane J, Cooper C, Matsumoto H and Wagner M | Dissolution of mercury from amalgam into saline solution.<br>J Dent Res 66; 1987, 33-37  |
| (112) | Onat E   | Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures.<br>J Inorg Nucl Chem 36; 1974, 2029-2032   |
| (113) | Ott KHR  | Die Messung der Quecksilberbelastung im Speichel.<br>Dtsch Zahnärztl Z 48; 1993, 154-157   |

- 
- |       |  |  |
|-------|--|--|
| (114) | Ott KHR, Krafft T,<br>Kröncke A, Schaller KH,<br>Valentin H und Weltle D | Untersuchung zum zeitlichen Verlauf der<br>Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen nach dem<br>Kauen.<br>Dtsch Zahnärztl Z 41; 1986, 968-972 |
| (115) | Ott KHR, Loh F, Kröncke A,<br>Schaller KH, Valentin H und<br>Weltle D    | Zur Quecksilberbelastung durch Amalgamfüllungen.<br>Dtsch Zahnärztl Z 39; 1984, 199-205  |
| (116) | Perkin Elmer: Atomic<br>Spectroscopy                                     | FIMS Fließinjektions-Quecksilbersystem – Installation<br>Wartung Systembeschreibung.<br>Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH Überlingen; 1993          |
| (117) | Rateitschak KH   | Amalgam-der bestuntersuchte Werkstoff der restaurativen<br>Zahnmedizin.<br>Swiss Dent 13; 1992, 7  |
| (118) | Riethe P   | Amalgamfüllung Anno Domini 1528.<br>Dtsch Zahnärztl Z 21; 1966, 301-307  |
| (119) | Riethe P   | Die Quintessenz der Mundhygiene.<br>Quintessenz Berlin; 1974   |
| (120) | Riethe P   | Geschichtliche Entwicklung der Amalgame.<br>Dtsch Zahnärztl Z 35; 1980, 443-449  |
| (121) | Riethe P   | Klinisch-experimentelle Untersuchungen über den Putzeffekt<br>einer V- und Multituftet-Bürste mit Wasser.<br>Zahnärztl Mitt 67; 1977, 723-728    |
| (122) | Riethe P   | Zahnpasten-kosmetische, prophylaktische oder therapeutisch-<br>prophylaktische Mittel.<br>Zahnärztl Mitt 66; 1976, 1139-1142                     |

- |       |   |   |
|-------|---|---|
| (123) | Riethe P  | Zur Frage der Nebenwirkungen bei der Versorgung kariöser Zähne mit Amalgam (Gutachten).<br>In: „Materialien“ des Forschungsinstituts für die zahnärztliche Versorgung Köln; 1982<br>Gutachten-Referate-Stellungnahmen, Bd 3 |
| (124) | Schelenz R und Diehl JF   | Quecksilbergehalte von Lebensmitteln des deutschen Marktes.<br>Z Lebensm Unters Forsch 151; 1973, 369-375   |
| (125) | Schiele R   | Die Amalgamfüllung-Verträglichkeit.<br>Dtsch Zahnärztl Z 46; 1991, 515-518  |
| (126) | Schiele R   | Hg-Gehalte verschiedener Nahrungsmittel.<br>In: Institut der Deutschen Zahnärzte<br>Amalgam-Pro und Contra<br>Deutscher Ärzte Verlag Köln; 1988   |
| (127) | Schiele R   | Zur Frage der Nebenwirkungen bei der Versorgung kariöser Zähne mit Amalgam (Referat).<br>In: „Materialien“ des Forschungsinstituts für die zahnärztliche Versorgung Köln; 1982<br>Gutachten-Referate-Stellungnahmen, Bd 3   |
| (128) | Schiele R, Erler M,<br>Glockmann E und Beier M                              | Die Quecksilberfreisetzung beim Zähneputzen und Kaugummikauen.<br>Zahnärztl Mitt 89; 1999, 18   |
| (129) | Schiele R, Erler M und<br>Reich E   | Speichelanalysen eignen sich nicht zur Bewertung der Quecksilberbelastung.<br>Dtsch Ärztebl 93; 1996, 1448-1449   |
| (130) | Schiele R, Hilbert M,<br>Schaller KH, Weltle D,<br>Valentin H und Kröncke A | Quecksilbergehalt der Pulpa von ungefüllten und amalgamgefüllten Zähnen.<br>Dtsch Zahnärztl Z 42; 1987, 885-889   |



- 
- (131)      Schleußner E und Seiler K      Quecksilber-Grenzwerte zu hoch bemessen.  
Klinik für Frauenheilkunde und Geburtshilfe: Universität  
Jena  
Jatros Gyn 17; 2001, 1
- (132)      Schlesiger K      Flammenlose      Atomabsorptionsspektrographische  
Untersuchungen über die Abgabe von Quecksilber aus  
neueren Legierungen von Kupfer- und  
Silberzinnamalgamfüllungen in Flüssigkeiten.  
Med Diss Tübingen; 1978
- (133)      Schmidt K      Vergleichende Untersuchung über die  
Plaqueeentfernungseigenschaften  
verschiedener, abrasiver Zahnpasten im Munde.  
Med Diss Hamburg; 1985
- (134)      Schneider V      Untersuchung zur Quecksilberabgabe aus Silber-Amalgam-  
Füllungen mit Hilfe flammenloser Atomabsorption.  
Dtsch Zahnärztl Z 32; 1977, 475-476
- (135)      Sperr W      Die Abrasivität von Zahnpasten-Ergebnisse einer Pilotstudie.  
Zahnärztl Prax 42; 1991, 366-368
- (136)      Stachniss V      Die Politur der Amalgamfüllung.  
Dtsch Zahnärztl Z 35; 1980, 474
- (137)      Staehle HJ      Amalgam und Amalgamalternativen.  
Quintessenz 43; 1992, 1743-1760
- (138)      Staehle HJ      Quecksilberabgabe aus Amalgam.  
Dtsch Zahnärztl Z 48; 1993, 404
- (139)      Stock A und Lux H      Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.  
Z angew Chem 44; 1931, 200-207

- 
- (140) Stoian M et Meyer JM      Etude ultra structurale en microscopie electronique a balayage de 15 alliages pour amalgames.  
Schweiz Monatsschr Zahnheilk 90; 1980, 733-747
- (141) Stroemer B und      Zahnpasten sind mehr als nur ein Putzmittel.  
Schroeder FW      Zahnärztl Mitt 11; 1990, 1272-1280
- (142) Strubelt O, Schiele R und      Zur Frage der Embryotoxizität von Quecksilber aus  
Estler CJ      Amalgamfüllungen.  
Zahnärztl Mitt 6 (Sonderdruck); 1988, 1-12
- (143) Till T und Wagner G      Untersuchungen zur Löslichkeit der Bestandteile von  
Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes Teil I.  
Zahnärztl Welt 82; 1973, 945-948
- (144) Till T und Wagner G      Untersuchungen zur Löslichkeit der Bestandteile von  
Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes Teil II.  
Zahnärztl Welt 82; 1973, 945, 1004-1006
- (145) Toellner R      Illustrierte Geschichte der Medizin.  
Karl Müller Verlag Erlangen; 1992
- (146) Trampisch HJ, Windeler T,      Medizinische Statistik.  
Ehle B und Lange S      Springer Verlag Berlin; 2000
- (147) Umbach W      Kosmetik; Entwicklung, Herstellung und Anwendung  
kosmetischer Mittel.  
Thieme Verlag Stuttgart New York; 1988
- (148) Venz S und Dermann K      Einfluß von Abbindezeit und Politur auf die Festigkeit und  
das Korrosionsverhalten zahnärztlicher Amalgame.  
Dtsch Zahnärztl Z 39; 1984, 360-363
- (149) Vimy MJ and      Serial measurements of intra-oral air mercury: estimation of  
Lorschneider FL      daily dose from dental amalgam.  
J Dent Res 64; 1985, 1072-1075

- |       |   |  |
|-------|---|--|
| (150) | Visser H  | Quecksilber-Exposition durch Amalgamfüllungen.<br>Hüthig Verlag Heidelberg; 1993   |
| (151) | Weiland M, Borrmann ST,<br>Nossek H und Heise D                       | Experimentelle Untersuchungen zur Oberflächenbearbeitung<br>von Dentalamalgamen.<br>Stomatol DDR 38; 1988, 577-583   |
| (152) | Weiland M und Nossek H  | Toxikologische Einschätzung der Freisetzung von<br>Amalgambestandteilen bei Immersionstesten.<br>Dtsch Zahnärztl Z 46; 1991, 547-550                           |
| (153) | Weiland M und Werner H  | Elektrochemische Untersuchungen zum Einfluß der<br>Oberflächenbearbeitung auf die Korrosion verschiedener<br>Dentalamalgame.<br>Stomatol DDR 40; 1990, 103-105 |
| (154) | Weiß HD und Maier KH  | Metalle im Mund.<br>Dentalhygiene Journal 2; 2000, 52-56   |
| (155) | WEMA Umweltforschung<br>GmbH  | Produktbeschreibung: Original Tübinger Zahncreme; Der<br>Amalgam-Blocker.<br>Tübingen; 2000, 1-8   |
| (156) | WEMA Umweltforschung<br>GmbH  | Betrifft: Thema Amalgam/Original Tübinger Zahncreme.<br>Reutlingen; 2000, 1-8  |
| (157) | WHO und FDI   | Konsenserklärung zu Dentalamalgam.<br>Zahnärztl Mitt 21; 1987, 2686-2687   |
| (158) | Wilhelm M, Dünniger P,<br>Rüppel R, Tony HP,<br>Wilms K und Klaiber B | Einfluß von Amalgam auf Zellen des Immunsystems.<br>Dtsch Zahnärztl Z 46; 1991, 544-547  |
| (159) | Wirz J  | Die unbegründete Angst vor Amalgam.<br>Swiss Dent 13; 1992, 9-18   |

- (160) Wirz J, Dillena P und Schmidli F      Quecksilbergehalt im Speichel.  
Quintessenz 42; 1991, 1161-1165
- (161) Wirz J, Leupin T und Schmidli F      Moderne Amalgame-Politur und Korrosionsverhalten im In-vitro-Versuch.  
Quintessenz 41; 1990, 1219-1227
- (162) Wirz J, Mazenauer B und Castagnola L      Gamma-2-freie Amalgame: Einfluß der Verarbeitungstechnik (Trituration) auf die physikalischen Testwerte.  
Schweiz Monatsschr Zahnheilk 88; 1978, 403-416
- (163) Witzel A      Das Füllen der Zähne mit Amalgam.  
Berlinischer Verlag-Anstalt Berlin; 1899
- (164) World Health Organization      Environment Health Criteria 118 Inorganic Mercury.  
Genf WHO; 1991
- (165) Wülknitz P      Cleaning power and abrasivity of european toothpastes.  
Adv Dent Res 11; 1997, 576-579
- (166) Zahnpasten für Kinder-Test      Gegen Karies und Bakterien.  
Stiftung Warentest 8; 1999, 69-73

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Prof. Dr. E. Glockmann (Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde) für die freundliche Überlassung dieses Themas, für die Anleitung und schnelle Durchsicht der Arbeit recht herzlich danken. Er stand mir zu jeder Zeit bei der Entstehung der Arbeit mit Ratschlägen, Anregungen und Ermutigungen geduldig zur Seite.

Wichtige Hinweise und Auskünfte bei der experimentellen Durchführung der Versuche verdanke ich Herrn Dr. M. Beier (Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde).

Zu danken habe ich für die Hilfsbereitschaft bei der Lösung verschiedener wissenschaftlicher Probleme im Institut für Arbeits-, Sozial-, und Umweltmedizin den Herren Prof. Dr. R. Schiele und Dr. M. Erler sowie seinen Mitarbeitern für die atomabsorptionsspektrographischen Quecksilbermessungen. Weiterhin gilt es den Herrn G. Ditze und den Mitarbeitern der Werkstatt der medizinisch- theoretischen Institute zu danken, die eine Herstellung der Abrasionsmaschine ermöglichten. Ich danke Herrn Prof. B. Fischer für die gegebenen Arbeitsmöglichkeiten am Profilometriemeßgerät an der Fachhochschule in Jena (Fachbereich Werkstofftechnik), den Frauen R. Kaiser und I. Herrmann für die Unterstützung der Bildaufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (Institut für Ultrastrukturforschung) sowie Herrn F. Bauer für die unermüdliche Hilfe bei der Vorbereitung der Prüfkörper. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Vollandt des Institutes für medizinische Statistik für die Unterstützung bei der statistischen Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

Mein Dank gilt ebenfalls den Firmen „TePe Mundhygieneprodukte Vertriebs-GmbH, Hamburg“ und „Gillette Gruppe Deutschland GmbH & CO. oHG; Oral B, Berlin“ für die freundliche Überlassung der Versuchszahnbürsten.

Nicht zuletzt habe ich meiner Familie, meinen beiden Kindern Friedrich und Friederike sowie meinem Mann zu danken, die mir all die kostbaren Stunden für meine wissenschaftliche Arbeit schenkten. Besonderer Dank gebührt meinen Eltern.

### **Erklärung zur Bewerbung**

Ich erkläre, daß ich mich mit der vorliegenden Arbeit an keiner anderen Hochschule um den akademischen Grad *doctor medicinae dentariae* (*Dr. med. dent.*) beworben habe und daß ich weder früher noch gegenwärtig die Eröffnung eines Verfahrens zum Erwerb des o.g. akademischen Grades an einer anderen Hochschule beantragt habe.

Sondershausen, den 30.08.2001

Unterschrift des Verfassers

### **Ehrenwörtliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, daß mir die Promotionsordnung der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität bekannt ist,

ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind,

mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben: Herr Prof. Dr. E. Glockmann, Herr Prof. Dr. R. Schiele, Herr Prof. Dr. B. Fischer, Herr Dr. M. Beier, Herr Dr. M. Erler, Herr Dr. R. Vollandt, Herr G. Dietze, Frau R. Kaiser, Frau I. Herrmann und Herr F. Bauer

die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und daß Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen,

daß ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und

daß ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Sondershausen, den 30.08.2001

Unterschrift des Verfassers

## **Lebenslauf**

Name, Vorname: Edelmann, Jana

Geburtsdatum: 22.02.1974

Geburtsort: Sonneberg

Vater: Falk Hans Edelmann  
Diplom Bauingenieur

Mutter: Marina Juliana Edelmann, geb. Weber  
Diplom Pädagoge

Familienstand: ledig

Anschrift: Wilhelm-Külz-Straße 18  
Sondershausen  
99706

Schulbesuch: September 1980 bis Juli 1984 in Sonneberg  
(allgemeinbildende September 1984 bis Juli 1990 an der Sportschule Erfurt  
Polytechnische Oberschule)

Gymnasium: September 1990 bis Juni 1993 in Sonneberg  
(allgemeine Hochschulreife)

Wartezeit: Juni 1993 bis Oktober 1993 Bewerbung ZvS in Dortmund  
August 1993 bis September 1993 medizinisches  
Praktikum im Kreiskrankenhaus Sonneberg

Studium der Zahnmedizin: Oktober 1993 bis Januar 1999 an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena

Zahnärztliche Vorprüfung: März 1996 mit dem Gesamtergebnis „gut“

Zahnärztliches Staatsexamen: Januar 1999 mit dem Gesamtergebnis „gut“

Dissertationsarbeit: Februar 1999 im Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde,  
Poliklinik für Konservierende Zahnheilkunde der Friedrich-Schiller-  
Universität Jena  
(amt. Direktor sowie Betreuer Prof. Dr. med. dent. habil. E. Glockmann)



# **Thesen zur Dissertation**

## **Die Freisetzung von Quecksilber durch Putzabrasion von Amalgamfüllungen in vitro**

### **Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**  
doctor medicinae dentariae (Dr.med.dent.)

**vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena**

**von Zahnärztin Jana Edelmann**  
**geboren am 22.02.1974 in Sonneberg**

1. Die vorgelegte Arbeit hatte das Ziel, das durch Putzen unter Verwendung von Zahnbürsten und/ohne Zahnpasten unterschiedlicher Abrasivität aus in vitro gestopften zylindrischen Amalgamprüfkörpern (Höhe: 2 mm, Durchmesser: 8 mm, Füllungsoberfläche: 50,3 mm<sup>2</sup>) in wässrigen Lösungen freigesetzte Quecksilber zu bestimmen. Nach Erarbeitung einer geeigneten Methode zur Messung der Quecksilbermengen mit Hilfe des atomaren Absorptionsverfahren wurde anhand der Meßergebnisse eine Abrasionsmaschine mit ihren Einstellmöglichkeiten geprüft sowie nach Parameterveränderungen am Putzgerät und der Materialien der Einfluß der Abrasivität auf die Quecksilbermeßwerte (Meßwerte zwischen 0,014 und 6,98 µg/50,3 mm<sup>2</sup>) untersucht. Nicht berücksichtigt werden konnte bei der Versuchsanordnung freiwerdender Quecksilberdampf.
2. Eine in vitro Prüfung der Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen in destilliertes Wasser und in verschiedene Zahnpastenaufschwemmungen (Paste : Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 4 bzw. 1 : 9) ist mit Hilfe einer Abrasionsmaschine möglich. Die meßbaren Quecksilberkonzentrationen in µg/50,3 mm<sup>2</sup> unterliegen einer geringen Streuung, die Meßwerte einer Versuchsreihe sind unter gleichen Putzbedingungen reproduzierbar.
3. Das Putzen von Amalgamprüfkörpern führt in vitro zu erhöhten Quecksilberkonzentrationen in wässrigen Lösungen im Vergleich zu ruhenden, nicht unter dem Einfluß der Putzabrasion stehenden Prüfkörpern aus Amalgam.
4. Die Verstärkung der Quecksilberabrasion durch schleifkörperhaltige Zahnpasten bzw. Zahnpulver und durch Verwendung von Zahnbürsten ist experimentell meßbar.
5. Infolge mechanischer Bearbeitung der Amalgamoberfläche mit einer Zahnbürste und destilliertem Wasser als Putzmedium ist es möglich, Quecksilber in geringen Mengen herauszulösen. Die Quecksilbermenge variiert mit Alter, Oberflächenbeschaffenheit und Legierungsart des Amalgams.

6. Die Verwendung einer Zahnpaste erhöht die Quecksilberabgabe beim Putzvorgang, die Menge freigesetzten Quecksilbers korreliert positiv mit der Höhe des vom Hersteller angegebenen Wertes der Radiotracer-dentin-abrasion (RDA). Das Zahnpulver „Smile LRC Smokers Zahnpulver“ (RDA: 250) erzeugt in Kombination mit der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ die höchsten, die Verwendung der Zahnpaste „Oral B Sensitive“ (RDA: 30) unter gleichen Putzbedingungen die niedrigsten Quecksilbermeßwerte. Eine Ausnahme stellt die Zahnpaste „Original Tübinger“ dar (siehe These 10).
7. Die Messung des beim Putzen mit Hilfe einer Putzmaschine freigesetzten Quecksilbers aus in vitro gestopften Amalgamfüllungen kann als Maß für die Abrasivität von Zahnpasten angesehen werden, wenn diesen keine Schwefelverbindungen zur Bindung von Quecksilber zugesetzt sind.
8. Die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen ist um so größer, je öfter und langsamer die Amalgamoberfläche geputzt wird (Erhöhung der Bürstenstrichanzahl, Erniedrigung der Putzfrequenz) und je größer der Auflagedruck der Zahnbürsten ist.
9. Niedrig abrasive Zahnpasten („Oral B Sensitive“, „Original Tübinger“, „El-ce med Sensitive Plus“ und Kinderzahnpasten, wie „Putzi“ und „Blendax Blendi“) führen zu geringen Quecksilberabgaben, schließen sie aber nicht aus.
10. Der Gehalt an Schwefel bzw. Schwefelverbindungen („Original Tübinger“) und Ananas-Bromelain-Komplexen („El-ce med Sensitive Plus“) in Zahnpasten kann im Vergleich zu anderen Pflegeprodukten eine Reduzierung der Quecksilbermeßwerte fördern. Die Quecksilberfreisetzung bei Verwendung der Zahnpaste „Original Tübinger“, deren RDA-Wert laut Herstellerangaben bei 5 liegt, müßte demnach niedriger ausfallen, als festzustellen war.
11. Erhöhung der Borstenanzahl, größere Borstenfeldbreite bzw. Borstenfeldlänge sowie Borstendurchmesser einer Zahnbürste bewirken einen höheren Quecksilberabrasionswert pro Putzeinheit.

12. Die gefundenen höheren Quecksilberabrasionswerte bei Verwendung der Zahnbürste „Oral B Advantage 35 mittel, Kurzkopf“ erklärt sich weiterhin in der Tatsache, daß die Vergleichszahnbürste „TePe Select Special care“ feinere Borsten mit geringerer Härte besitzt.
13. Unpolierte Prüfkörper aus konventionellem („Dentargam“) und Gamma-2-freiem Amalgam („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) geben aufgrund größerer Oberflächenrauigkeit (größere Amalgamfläche) beim Putzen vermehrt Quecksilber in wässrige Lösungen ab als finierte und polierte Amalgamoberflächen.
14. Quecksilber wird aus frisch gelegten Amalgamfüllungen vermehrt abgegeben, wobei sich die Menge nach vier Tagen aus konventionellem Amalgam nicht reduziert. Jedoch wird nach zehn Tagen eine Verringerung der Quecksilberfreisetzung des Gamma-2-freien Amalgams („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“) im Putzversuch deutlich.
15. Unterschiede bezüglich der Quecksilberabgabe in das wässrige Medium bestehen zwischen konventionellen („Dentargam“) und neueren Edlamalgam-Füllungen („Amalcap® Plus-Non-Gamma-2“).
16. Die freigesetzte Menge an Quecksilber aus einer 50,3 mm<sup>2</sup> großen und 1,5 g schweren Amalgamfüllungen nach Putzabrasionen unter verschiedenen Versuchsbedingungen liegt deutlich unter den täglich mit der Nahrung aufgenommenen (22 µg/d) und auch unter den toxikologisch bedenklichen Werten (maximal annehmbare Dosis: 43 µg/d, kritische Höchstdosis: 400 µg/d).

Sondershausen, den 30.08.2001

Unterschrift des Verfassers